

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2004-302199**

(43)Date of publication of application : **28.10.2004**

(51)Int.Cl.

G03F 7/03⁹

H01L 21/027

(21)Application number : **2003-095805**

(71)Applicant : **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(22)Date of filing : **31.03.2003**

(72)Inventor : **SATO KENICHIRO**
YAMANAKA TSUKASA
NISHIYAMA FUMIYUKI
MOMOTA ATSUSHI

(54) POSITIVE RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive photoresist composition which solves problems in the techniques to improve the performance of microphotofabrication itself using far UV light, in particular, ArF excimer laser light, and to provide a positive photoresist composition for far UV exposure with low dependence on the PEB (post exposure bake) time.

SOLUTION: The positive resist composition contains: a resin (A) in which all of repeating units are acrylic units, which has an alicyclic group but no aromatic group and which increases the solubility with a developing solution by the effect of an acid; a resin (B) which contains an acrylic unit and a methacrylic unit as repeating units, which has no aromatic group and which increases the solubility with a developing solution by the effect of an acid; a compound (C) which generates an acid by irradiation of active rays or radiation.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

. Repeating units are [no] acrylic units, and have an alicycle group and have an aromatic group. Acrylic units and an methacrylic unit are contained as resin (A) whose solubility over a developing solution improves by operation of acid, and a repeating unit, A positive resist composition containing a compound (C) which generates acid by the exposure of resin (B) whose solubility over a developing solution improves by the operation of acid which does not have an aromatic group and active light, or radiation.

[Claim 2]

The positive resist composition according to claim 1, wherein the percentages of acrylic units of resin (B) are 20 in all the repeating units – 80–mol %.

[Claim 3]

The positive resist composition according to claim 1 or 2, wherein each glass transition temperature of resin (A) and resin (B) is not less than 120 **.

[Claim 4]

The positive resist composition according to any one of claims 1 to 3, wherein a difference of glass transition temperature of resin (A) and resin (B) is less than 5 **.

[Claim 5]

The positive resist composition according to any one of claims 1 to 4, wherein either [at least] resin (A) or resin (B) contains a repeating unit which has the structure expressed with a following general formula.

[Formula 1]

R_{11} expresses a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, or a sec-butyl group among a formula, and Z expresses an atom group required to form an alicyclic hydrocarbon group with a carbon atom.

$R_{12} - R_{14}$ express the alkyl group of 1–4 carbon numbers, or an alicyclic hydrocarbon group independently respectively. However, at least one of $R_{12} - R_{14}$ expresses an alicyclic hydrocarbon group.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to positive type photoresist compositions for micro processing, such as a semiconductor device which induces a far ultraviolet ray, and relates to the positive type photoresist composition for far ultraviolet ray exposure in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art]

In recent years, the integrated circuit is raising the degree of location increasingly, and processing of a

super-minute pattern which comprises the line width below a half micron in manufacture of semiconductor substrates, such as very large scale integration, has come to be needed. In order to fulfill the necessity, the using wavelength of the exposure device used for photo lithography is short-wave-ized increasingly, and by the time using the excimer laser beams (XeCl, KrF, ArF, etc.) of short wavelength also in a far ultraviolet ray is now examined, it will become.

Chemical amplification system resist is one of those are used for the pattern formation of the lithography in this wavelength area.

[0003]

The resin in which the alicyclic hydrocarbon part was introduced for the purpose of dry-etching-resistance grant as a photoresist composition for ArF light sources is proposed.

[0004]

About the application as a photoresist composition of the resin in which this alicyclic hydrocarbon part was introduced, there are also many still insufficient points and an improvement is desired. One of them had a problem of the PEB time dependency of changing the pattern obtained by change of the afterbaking time after exposure. Since the resist for semiconductors is used for various uses, fixed performance is wanted to be revealed under any conditions. It is desired for PEB time dependency to be important from a viewpoint of productivity maintenance of a device and the improvement in a yield, and for PEB time dependency to be small.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

Therefore, the purpose of this invention is to provide the positive type photoresist composition which solves the technical problem in the original performance improvement technique of the above-mentioned micro photofabrication which uses far ultraviolet light, especially ArF excimer laser light, There is PEB time dependency in providing the small positive type photoresist composition for far ultraviolet ray exposure.

[0006]

[Means for Solving the Problem]

As a result of examining wholeheartedly a component of a positive type chemical amplification system resist composition, by the following composition, this invention persons found out that the purpose of this invention was attained, and resulted in this invention.

[0007]

(1) All repeating units are acrylic units and it has an alicycle group, Resin (A) whose solubility over a developing solution improves by the operation of acid which does not have an aromatic group, A positive resist composition which contains acrylic units and an methacrylic unit as a repeating unit, and contains a compound (C) which generates acid by the exposure of resin (B) whose solubility over a developing solution improves by the operation of acid which does not have an aromatic group and active light, or radiation.

[0008]

(2) A positive resist composition given in the above (1) characterized by the percentages of acrylic units of resin (B) being 20 in all the repeating units – 80-mol %.

[0009]

(3) A positive resist composition the above (1), wherein each glass transition temperature of resin (A) and

resin (B) is not less than 120 **, or given in (2).

[0010]

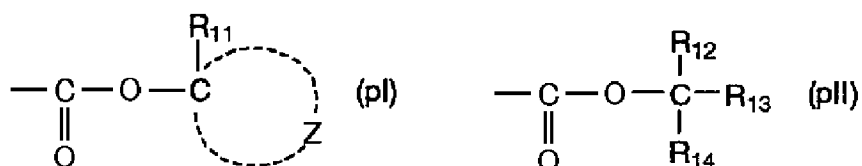
(4) A positive resist composition given in either of above-mentioned (1) – (3), wherein a difference of glass transition temperature of resin (A) and resin (B) is less than 5 **.

[0011]

(5) A positive resist composition given in either of above-mentioned (1) – (4) containing a repeating unit which has the structure where either [at least] resin (A) or resin (B) is expressed with a following general formula.

[0012]

[Formula 2]



[0013]

R_{11} expresses a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, or a sec-butyl group among a formula, and Z expresses an atom group required to form an alicyclic hydrocarbon group with a carbon atom.

R_{12} – R_{14} express the alkyl group of 1–4 carbon numbers, or an alicyclic hydrocarbon group independently respectively. However, at least one of R_{12} – R_{14} expresses an alicyclic hydrocarbon group.

[0014]

[Embodiment of the Invention]

Hereafter, the ingredient used for this invention is explained in detail.

[1]Resin whose solubility over a developing solution improves by operation of acid

The resist composition of this invention contains the resin (A) and (B) as resin (acidolysis nature resin) whose solubility over a developing solution improves by operation of acid.

All the repeating units are acrylic units, and resin (A) is acidolysis nature resin which has an alicycle group and does not have an aromatic group, and is acidolysis nature resin which resin (B) contains acrylic units and an methacrylic unit as a repeating unit, and does not have an aromatic group.

Here, acrylic units mean the repeating unit formed from acrylic acid or acrylic ester, and the repeating unit in which meta-acrylic units are formed from methacrylic acid or methacrylic acid ester.

[0015]

Although the resin (A) **** (B) does not have an aromatic group, with an aromatic group. It is compounds, such as the benzene ring, naphthalene, and anthracene, and it is the residue which has the annular pi electron clouds delocalized in the upper and lower sides of the electronic flat surface, and has the feature that the pi electron of $4n+2$ (n is 0 or a natural number) individual is contained in the pi electron cloud in total.

[0016]

It is preferred that each glass transition temperature of resin (A) and resin (B) is not less than 120 **, and it is preferred that the difference of the glass transition temperature of resin (A) and resin (B) is less than 5 **.

[0017]

Especially as an alicycle group which resin (A) has, although not limited, what is explained as an alicyclic hydrocarbon group as R_{12} in the below-mentioned formula (pII) – R_{14} is mentioned.

More than 50 mol % of the content of a repeating unit which has an alicycle group is preferred among all the repeating units, and more than its 60 mol % is more preferred.

desirable [20–70 mol% of the content of a repeating unit which has an acidolysis nature group] among all the repeating units -- more -- desirable -- 24–65-mol % -- it is 28–60-mol % still more preferably.

[0018]

As for the weight average molecular weight of resin (A), 3,000–100,000 are preferred as a polystyrene reduced property by the GPC method, and it is 5,000–30,000 preferably [it is more desirable and] to 4,000–50,000, and a pan. Since development nature will deteriorate or viscosity will become very high if 100,000 is exceeded undesirably [so], since weight average molecular weight is seen [heat resistance or dry etching resistance degradation] by less than 3,000, the result which is not so preferred -- film production nature deteriorates -- may be produced.

[0019]

moreover -- as a degree of dispersion (M_w/M_n) of resin (A), the range of 1.3–4.0 is preferred -- more -- desirable -- 1.4–3.8 -- it is 1.5–3.5 still more preferably.

[0020]

20 – 80-mol % have preferred acrylic units to all the repeating units which consist only of acrylic units and an methacrylic unit and constitute resin (B), and 30 – 70-mol% of the repeating unit which constitutes resin (B) is more desirable.

[0021]

desirable [20 – 55 mol% of the content of the repeating unit containing the acidolysis nature group in resin (B) / as a total amount] among all the repeating units -- more -- desirable -- 24 – 50-mol % -- they are 28 – 45-mol % still more preferably.

As for the weight average molecular weight of resin (B), 3,000–100,000 are preferred as a polystyrene reduced property by the GPC method, and it is 5,000–30,000 preferably [it is more desirable and] to 4,000–50,000, and a pan. Since development nature will deteriorate or viscosity will become very high if 100,000 is exceeded undesirably [so], since weight average molecular weight is seen [heat resistance or dry etching resistance degradation] by less than 3,000, the result which is not so preferred -- film production nature deteriorates -- is produced.

[0022]

as a degree of dispersion (M_w/M_n) of resin (B), the range of 1.3–4.0 is preferred -- more -- desirable -- 1.4–3.8 -- it is 1.5–3.5 still more preferably.

[0023]

As for the resin (A) and (B), it is preferred that a glass transition point is not less than 100 **, and it is more

preferred that it is 120–180 **.

As for either [at least] resin (A) or (B), it is preferred that a glass transition point is not less than 120 **. It is preferred that the glass transition point of resin (A) and both of (B) is not less than 120 **, and it is preferred that it is not less than 130 ** from a viewpoint of a process window, density dependency, and a side lobe margin.

Resin (A) and the glass transition temperature (T_g) of (B) can be measured by a scanning calorimetry (Differential Scanning Calorimeter).

[0024]

All the repeating units are acrylic repeating units, and resin (A) can obtain resin of 110–170 ** of glass transition points by containing the repeating unit which has fat ring structure. 130–160 ** resin is [110–170 ** of glass transition points] preferably preferred in respect of improvement in density dependency reduction and a side lobe margin. When a glass transition point uses high resin, a process window also improves.

[0025]

In order to control a glass transition point in the above-mentioned specific range, it is necessary for it to be necessary not only to introduce the repeating unit which has fat ring structure, but to control a molecular weight and a degree of dispersion (M_w/M_n).

as the weight average molecular weight of resin (A) — usually — 5000–30000 — it is preferably desirable 6000–25000, and to be more preferably referred to as 7000–20000.

The degree of dispersion of resin (A) is usually [3.5 or less] 2.5 or less more preferably 3.0 or less.

When less than 5000 and a degree of dispersion exceed 3.5, weight average molecular weight may imitate the fall of T_g , and may fall in performance in respect of density dependency or a side lobe margin with **.

In order to control weight average molecular weight and a degree of dispersion, dropping or the dropping polymerizing method which carries out dividing addition is desirable to the solvent etc. which it not only chooses the above-mentioned reaction condition, but heated the reaction monomer solution and the solution of the radical polymerization initiator to constant temperature.

It is possible to heighten the effect of this invention further by being obtained by polymerization by the judgment reprecipitating method and removing the low-molecular-weight side from that of resin. The judgment reprecipitating method is a method of, for example, removing high low-molecular-weight oligomer of solvent solubility throwing in a resin solution to the poor solvent of resin, or by pouring in the poor solvent of resin to a resin solution.

As a poor solvent of resin (A), alcohols, such as a mixed solvent of hydrocarbon solvents, such as n-hexane, n-heptane, and toluene, a hydrocarbon solvent, and ester solvents, such as ethyl acetate, distilled water, methanol, and ethanol, can be independent, or a mixed solvent can be mentioned.

On the other hand, the above-mentioned reactional solvent etc. can be used as a solvent which dissolves resin. Here, low molecule oligomer is a with a weight average molecular weight of 4000 or less thing, for example.

[0026]

resin (A) and the appending rate (mass ratio) ((A) / (B)) of (B) — usually — 3 / 97 – 90/10 — desirable — 5 / 95 – 85/15 — it is 10 / 90 – 80/20 more preferably.

resin (A) and the total amount of (B) receive the total solids of a constituent — usually — 40 – 99.99 mass % — it is 50 – 99.97 mass % preferably.

[0027]

Although it may be acrylic units about resin (B) although explanation about the repeating unit which the resin (A) and (B) may contain is given hereafter, or it may be meta-acrylic units, it is limited for resin (A) to acrylic units.

[0028]

The resin (A) and (B) is resin (acidolysis nature resin) whose solubility over an alkali developing solution improves by operation of acid, and an operation of acid decomposes and it contains the repeating unit which has a basis (acidolysis nature group) used as alkali solubility. [each of]

The resin (A) and (B) may contain the acidolysis nature group in what kind of repeating unit.

As an acidolysis nature group, the basis shown with $-\text{COOA}^0$ and a $-\text{O}-\text{B}^0$ group can be mentioned. As a basis containing these, the basis shown by $-\text{R}^0-\text{COOA}^0$ or $-\text{A}_r-\text{O}-\text{B}^0$ is mentioned.

A^0 shows $-\text{C}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$, $-\text{Si}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$, a $-\text{C}(\text{R}^{04})(\text{R}^{05})-\text{O}-\text{R}^{06}$ group, or a lactone group here. B^0 shows $-\text{A}^0$ or a $-\text{CO}-\text{O}-\text{A}^0$ group.

R^{01} , R^{02} , R^{03} , R^{04} , and R^{05} , It may be the same respectively, or difference may be carried out, a hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl group, an alkenyl group, an aralkyl group, or an aryl group is shown, and R^{06} shows an alkyl group, an annular alkyl group, or an aryl group. However, at least two of $\text{R}^{01} - \text{R}^{03}$ are bases other than a hydrogen atom, and two bases in $\text{R}^{01} - \text{R}^{03}$ and $\text{R}^{04} - \text{R}^{06}$ may join together, and they may form a ring. R^0 shows the aliphatic series or the aromatic hydrocarbon group more than divalent [which may have a single bond or a substituent], and $-\text{Ar}-$ shows the aromatic group more than divalent [which may have a substituent of a monocycle or many rings].

[0029]

As an alkyl group here A methyl group, an ethyl group, a propyl group, n-butyl group, The thing of 1–4 carbon numbers like a sec-butyl group and t-butyl group is preferred, As a cycloalkyl group, a cyclopropyl group, a cyclobutyl group, a cyclohexyl group, The thing of 3–30 carbon numbers like an adamantyl group is preferred, and as an alkenyl group A vinyl group, The thing of 2–4 carbon numbers like a propenyl group, an allyl group, and a butenyl group is preferred, and the thing of 6–14 carbon numbers like a phenyl group, a xylyl group, a toluyl group, a KUMENIRU group, a naphthyl group, and an anthracenyl group as an aryl group is preferred. As an annular alkyl group, it is mentioned by the thing of 3–30 carbon numbers, and specifically, A cyclopropyl group, a cyclopentyl group, a cyclohexyl group, an adamantyl group, A norbornyl group, a tattered nil group, a tricyclo deca nil group, a JISHIKURO pentenyl group, the Novo Renan epoxy group, a menthyl group, an isomenthyl group, a neomenthyl group, a tetracyclo dodecanyl group, steroid residue, etc. can be mentioned. As an aralkyl group, the thing of 7–20 carbon numbers is mentioned, and it may have a substituent. Benzyl, a phenethyl group, a cumyl group, etc. are mentioned.

[0030]

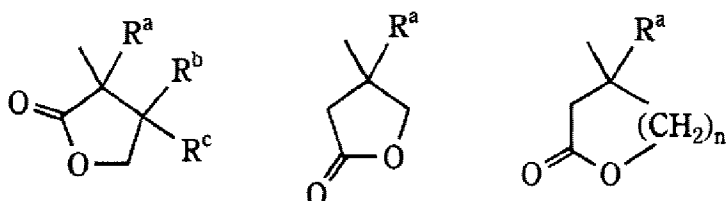
moreover — as a substituent — a hydroxyl group and a halogen atom (fluoride, chlorine, and bromine.) Iodine, a nitro group, a cyano group, the above-mentioned alkyl group, a methoxy group, an ethoxy basis, a hydroxyethoxy basis, a propoxy group, a hydroxy propoxy group and n – Alkoxy groups, such as a butoxy group, an isobutoxy group, a sec-butoxy group, and t-butoxy group, Alkoxycarbonyl groups, such as a

methoxycarbonyl group and an ethoxycarbonyl group, Aryl groups, such as benzyl, a phenethyl group, and a cumyl group, an aralkyloxy group, Acyl groups, such as a formyl group, an acetyl group, a butyryl group, benzoyl, a SHIANAMIRU group, and a valeryl group, Alkenyloxy groups, such as acyloxy groups, such as a butyryloxy group, the above-mentioned alkenyl group, a vinyloxy group, a propenyloxy group, an allyloxy group, a butenyloxy group, Aryloxy carbonyl groups, such as aryloxy groups, such as the above-mentioned aryl group and a phenoxy group, and a benzoyloxy group, can be mentioned.

The thing of the following structure is mentioned as the above-mentioned lactone group.

[0031]

[Formula 3]



[0032]

R^a , R^b , and R^c express a hydrogen atom and an alkyl group of 1–4 carbon numbers independently respectively among the above-mentioned formula. n expresses an integer of 2 to 4.

[0033]

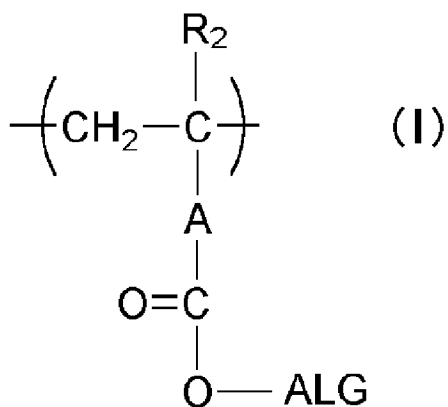
When using an ArF excimer laser as a light source for exposure, it is preferred to use a basis expressed with $-C(=O)-X_1-R_0$ as a basis decomposed by operation of acid. As R_0 here The 3rd class alkyl groups, such as *t*-butyl group and *t*-amyl group, An isoboronyl group, 1-ethoxyethyl group, 1-butoxyethyl group, 1-isobutoxyethyl group, 1-alkoxy ethyl groups, such as 1-cyclo hexyloxyethyl group, 1-methoxymethyl group, Alkoxy methyl groups, such as 1-ethoxymethyl group, a tetrahydropyranyl group, a tetrahydrofuranyl group, a trialkylsilyl group, a 3-oxocyclohexyl group, the above-mentioned lactone group, etc. can be mentioned. Although X_1 expresses an oxygen atom and a sulfur atom, it is an oxygen atom preferably.

[0034]

It is preferred to contain a repeating unit expressed with a following general formula (1) which has alicyclic hydrocarbon structure as a repeating unit which has an acidolysis nature group.

[0035]

[Formula 4]

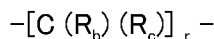


[0036]

In general formula (I), R_2 expresses a hydrogen atom or a methyl group, A expresses a single bond or a connecting group, and ALG is a basis containing the alicyclic hydrocarbon shown by following general formula (pI) – (pV). (However, when resin (A) has a repeating unit expressed with general formula (I), R_2 expresses a hydrogen atom.)

[0037]

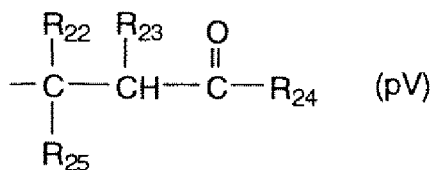
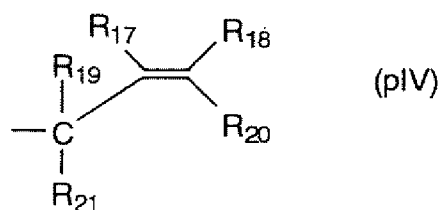
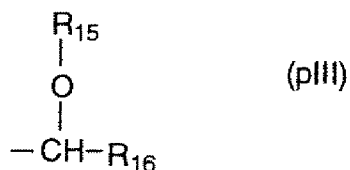
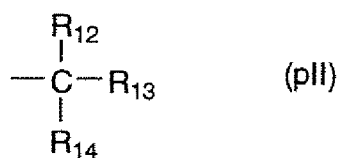
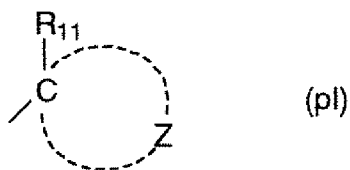
The connecting group of A expresses the combination of independent or two bases or more chosen from the group which consists of an alkylene group, a substitution alkylene group, an ether group, a thioether group, a carbonyl group, an ester group, an amide group, a sulfonamide group, a urethane group, or an urea group. The basis expressed with a following formula can be mentioned as an alkylene group in the above-mentioned A.



R_b and R_c express a hydrogen atom, an alkyl group, a substituted alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, and an alkoxy group among a formula, and both may be the same or may differ. As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, and a butyl group, are chosen from a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl group desirable still more preferably. As a substituent of a substituted alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, and an alkoxy group (preferably carbon numbers 1–4) can be mentioned. As an alkoxy group, the thing of 1–4 carbon numbers of a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, a butoxy group, etc. can be mentioned. As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned. r expresses the integer of 1–10.

[0038]

[Formula 5]



[0039]

R_{11} expresses a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, or a sec-butyl group among a formula, and Z expresses an atom group required to form an alicyclic hydrocarbon group with a carbon atom.

$R_{12} - R_{16}$ express the alkyl group or alicyclic hydrocarbon group of the straight chain of 1-4 carbon numbers, or branching independently respectively. However, at least one of R_{15} , or R_{16} expresses an alicyclic hydrocarbon group among $R_{12} - R_{14}$.

$R_{17} - R_{21}$ express the alkyl group or alicyclic hydrocarbon group of the straight chain of a hydrogen atom and 1-4 carbon numbers, or branching independently respectively, however at least one of $R_{17} - R_{21}$ expresses an alicyclic hydrocarbon group. Neither R_{19} or R_{21} expresses the alkyl group or alicyclic hydrocarbon group of the straight chain of 1-4 carbon numbers, or branching.

$R_{22} - R_{25}$ express an alkyl group or an alicyclic hydrocarbon group of a straight chain of a hydrogen atom and 1-4 carbon numbers, or branching independently respectively, however at least one of $R_{22} - R_{25}$ expresses an alicyclic hydrocarbon group. It may combine with each other and R_{23} and R_{24} may form a ring.

[0040]

In general formula (pI) - (pV), a straight chain which has 1-4 carbon atoms or an alkyl group of branching which may be substitution or unsubstituted any is expressed as an alkyl group in $R_{12} - R_{25}$. As the alkyl group, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, a sec-butyl group, t-butyl group, etc. are mentioned, for example.

As further substituent of the above-mentioned alkyl group, an alkoxy group of 1-4 carbon numbers, a halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, iodine atoms), an acyl group, an acyloxy group, a cyano group, a hydroxyl group, a carboxy group, an alkoxycarbonyl group, a nitro group, etc. can be mentioned.

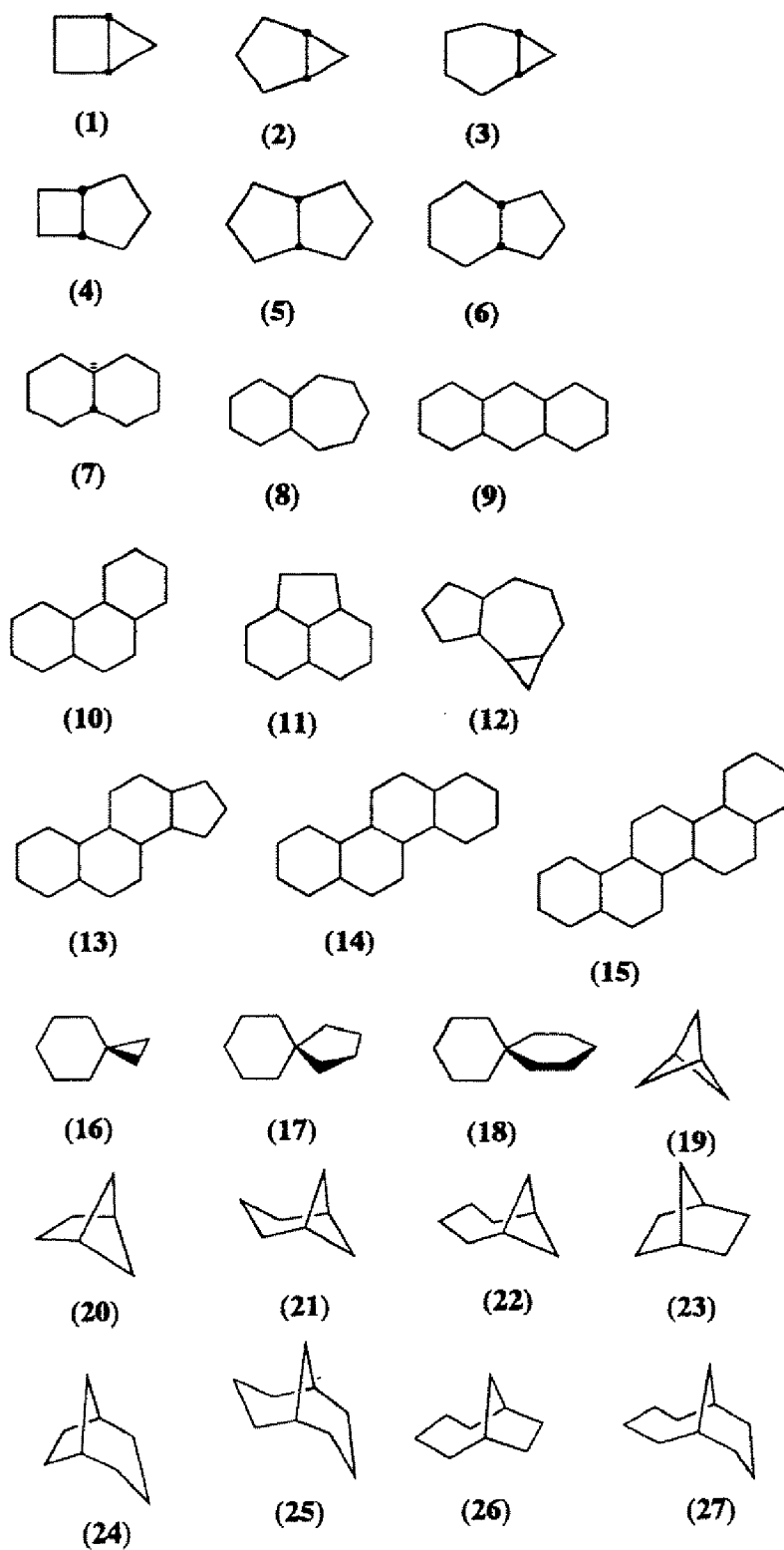
[0041]

As an alicyclic hydrocarbon group which an alicyclic hydrocarbon group, or Z and a carbon atom in $R_{11} - R_{25}$ form, monocyclic or a polycyclic type may be sufficient. Specifically, a basis which has bicyclo [with a carbon numbers of five or more monocyclo], tricyclo, tetracyclo structure, etc. can be mentioned. As for the carbon number, 6-30 pieces are preferred, and especially its 7-25 carbon numbers are preferred. These alicyclic hydrocarbon groups may have a substituent.

Below, a constructional example of an alicyclic portion is shown among alicyclic hydrocarbon groups.

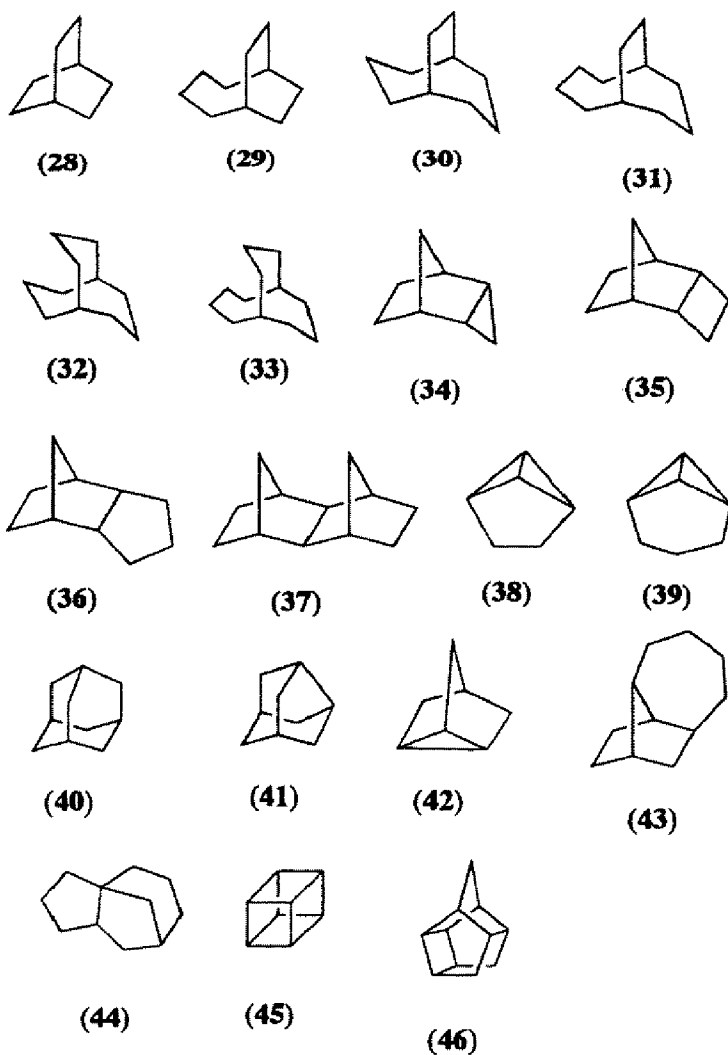
[0042]

[Formula 6]



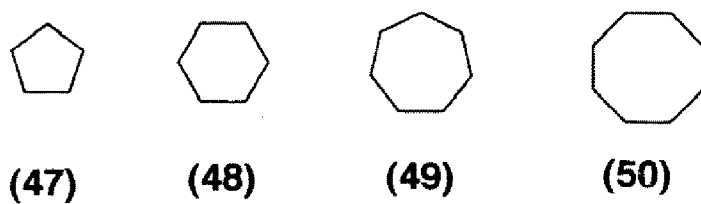
[0043]

[Formula 7]



[0044]

[Formula 8]



[0045]

In this invention, as what has the above-mentioned desirable alicyclic portion, An adamantanyl group, a NORUADA man chill group, decalin residue, a tricyclo deca nil group, a tetracyclo dodecanyl group, a

norbornyl group, a cedrol group, a cyclohexyl group, a cycloheptyl group, a cyclooctyl group, a cyclodeca nil group, and a cyclo dodecanyl group can be mentioned. They are an adamantyl group, decalin residue, a norbornyl group, a cedrol group, a cyclohexyl group, a cycloheptyl group, a cyclooctyl group, a cyclodeca nil group, a cyclo dodecanyl group, and a tricyclo deca nil group more preferably.

[0046]

As a substituent of these alicyclic hydrocarbon groups, an alkyl group, a substituted alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkoxy group, a carboxyl group, and an alkoxycarbonyl group are mentioned.

As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, and a butyl group, express a substituent chosen from a group which consists of a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl group desirable still more preferably.

As a substituent of a substituted alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, and an alkoxy group can be mentioned.

As the above-mentioned alkoxy group, a thing of 1-4 carbon numbers of a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, a butoxy group, etc. can be mentioned.

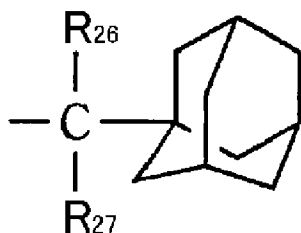
[0047]

It is preferred to contain a repeating unit expressed with formula (I) whose A is a single bond, and either [at least / whose] resin (A) or (B) is a basis as which ALG is expressed in a general formula (pI) or (pII).

In general formula (I) from a point (SEM resistance) with little change of pattern size at the time of observation, A is a single bond in a scanning electron microscope, and especially a repeating unit that is a basis as which ALG is expressed below is preferred.

[0048]

[Formula 9]



[0049]

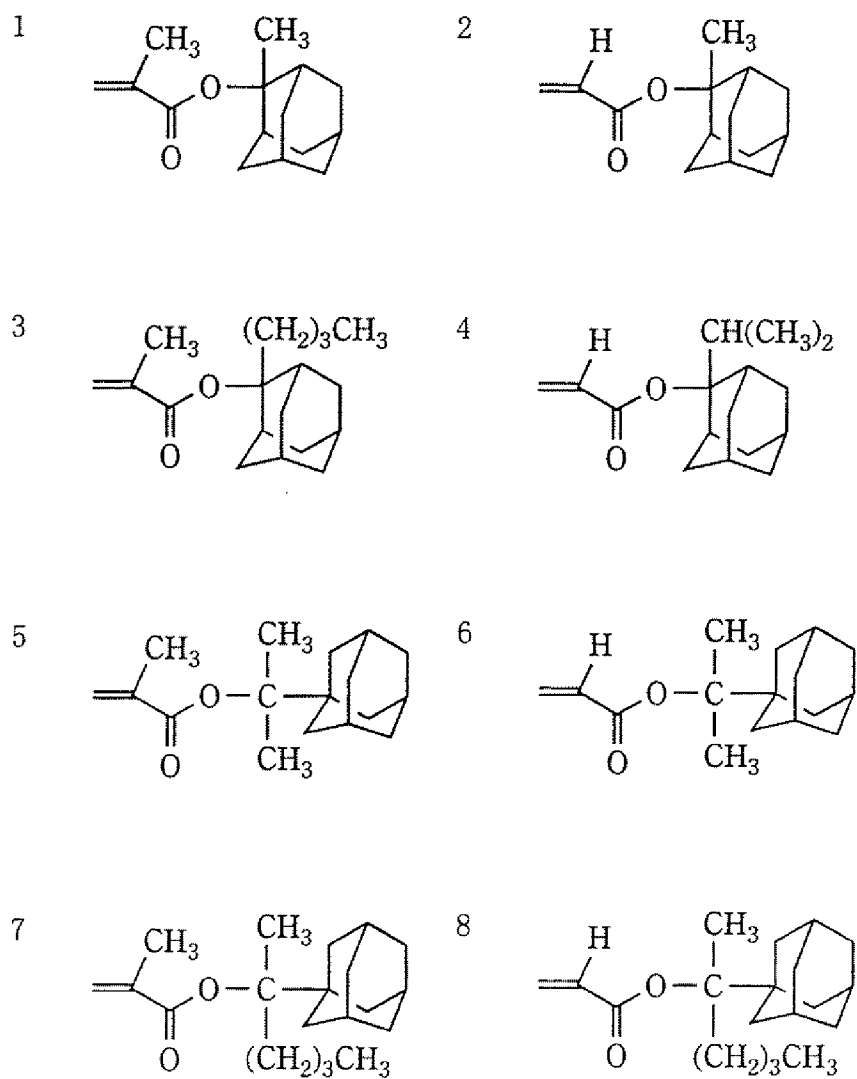
R_{26} and R_{27} express a straight chain of 1-4 carbon numbers, or an alkyl group of branching independently respectively.

[0050]

An example of a monomer which is equivalent to a repeating unit shown by general formula (I) hereafter is shown.

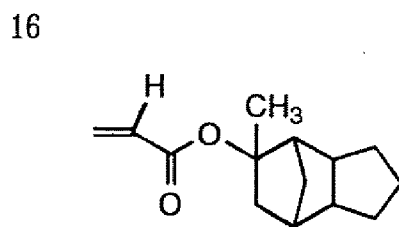
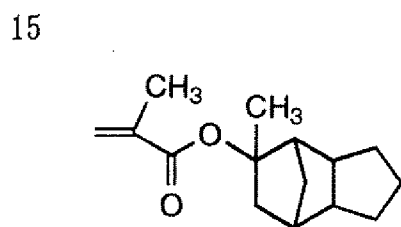
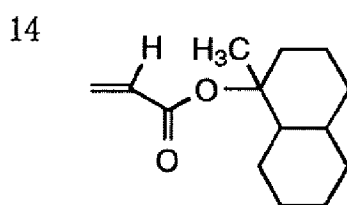
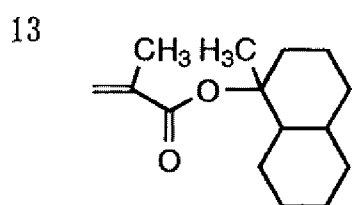
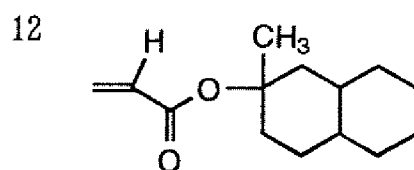
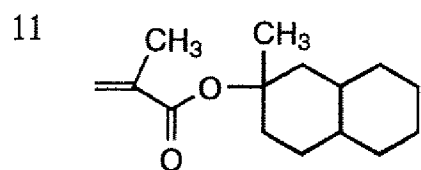
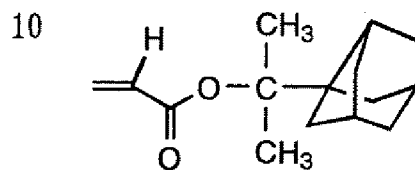
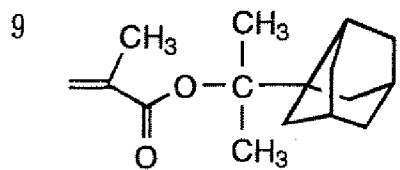
[0051]

[Formula 10]



[0052]

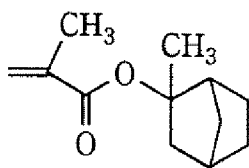
[Formula 11]



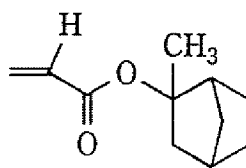
[0053]

[Formula 12]

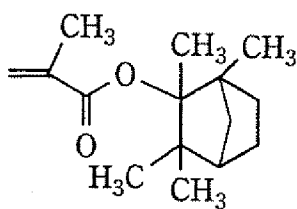
17



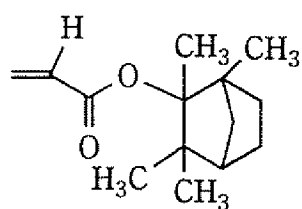
18



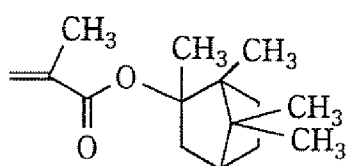
19



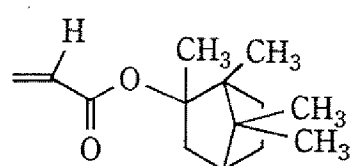
20



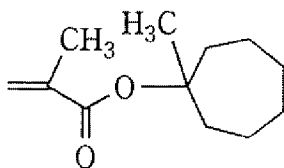
21



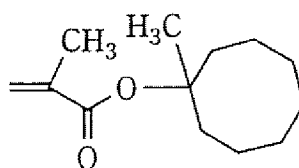
22



23



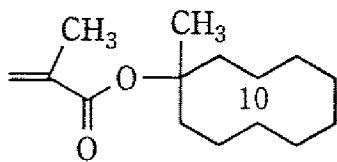
24



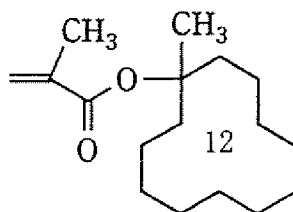
[0054]

[Formula 13]

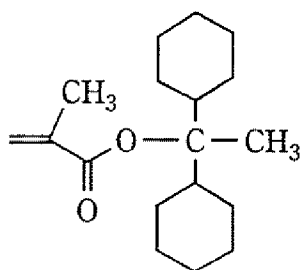
25



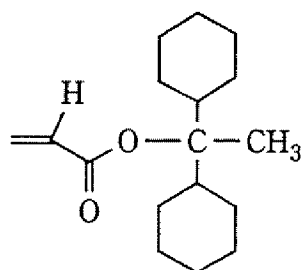
26



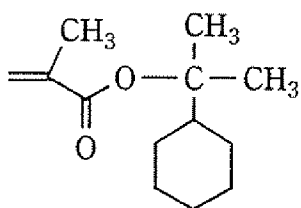
27



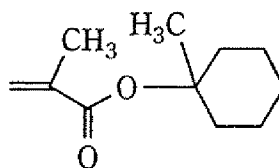
28



29



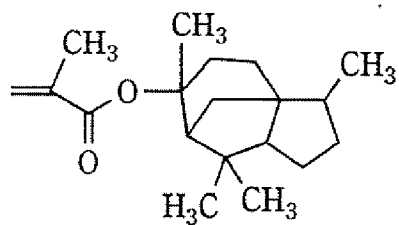
30



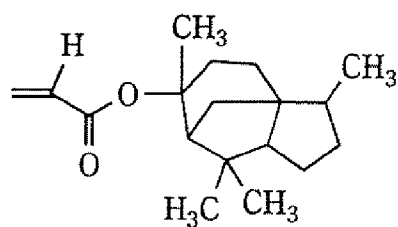
[0055]

[Formula 14]

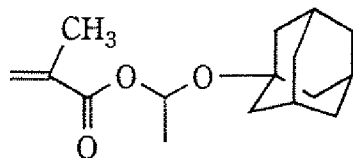
31



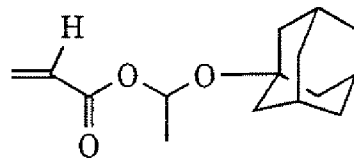
32



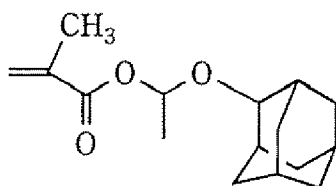
33



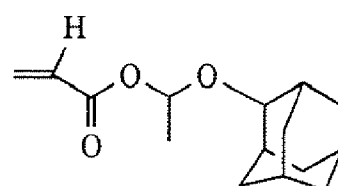
34



35



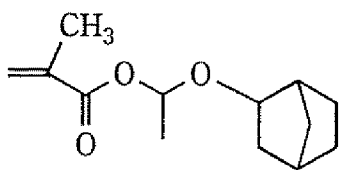
36



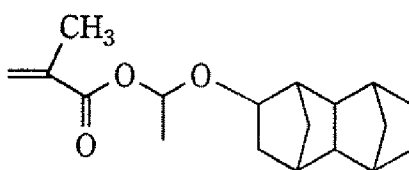
[0056]

[Formula 15]

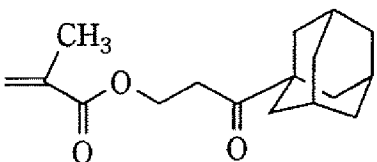
37



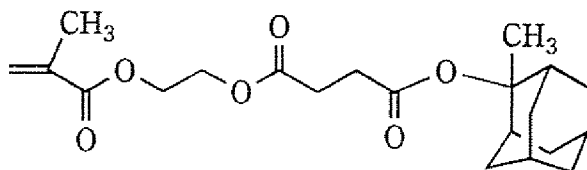
38



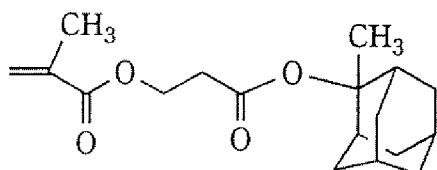
39



40



41

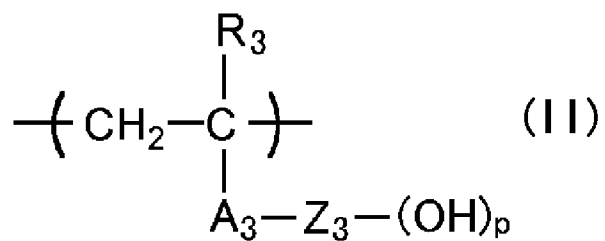


[0057]

As for the resin (A) and (B), it is preferred to contain the repeating unit expressed with general formula (II).

[0058]

[Formula 16]



[0059]

In general formula (II), R_3 expresses a hydrogen atom or a methyl group.

(However, when resin (A) has a repeating unit expressed with general formula (II), R_3 expresses a hydrogen atom.)

A_3 expresses a single bond or a divalent connecting group.

Z_3 expresses an alicyclic hydrocarbon group of $p+1$ value.

p expresses an integer of 1–3.

That is, $-Z_3-(OH)_p$ expresses with an alicyclic hydrocarbon group a basis which p hydroxyl groups replaced.

[0060]

The thing same as a divalent connecting group of A_3 as A in general formula (I) can be mentioned, and the same may be said of a desirable basis.

As an alicyclic hydrocarbon group of Z_3 , R_{11} about ALG in general formula (I) – an alicyclic hydrocarbon group as R_{25} can be mentioned, and the same may be said of a desirable basis.

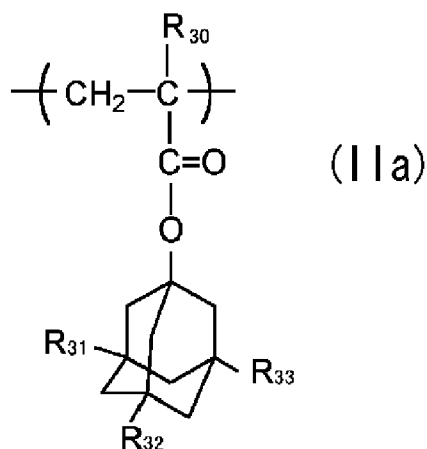
p hydroxyl groups may be replaced by any of the alicyclic hydrocarbon group of Z_3 itself, and a substituent portion which alicyclic hydrocarbon has.

[0061]

In the case of line pattern formation by under exposure, a repeating unit expressed with a following general formula (IIa) is preferred as a repeating unit which is general formula (II) and is expressed in that a large exposure margin is obtained.

[0062]

[Formula 17]



[0063]

R_{30} expresses a hydrogen atom or a methyl group among a general formula (IIa).

$R_{31} - R_{33}$ express a hydrogen atom, a hydroxyl group, or an alkyl group independently respectively, however at least one expresses a hydroxyl group.

(However, when resin (A) has a repeating unit expressed with a general formula (IIa), R_{30} expresses a hydrogen atom.)

[0064]

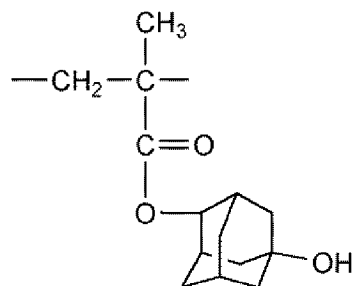
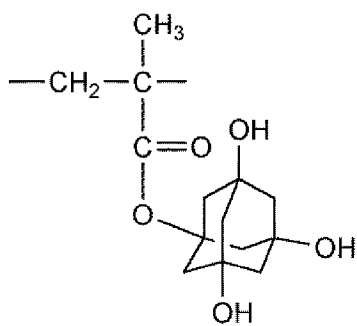
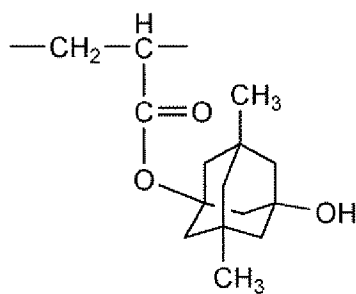
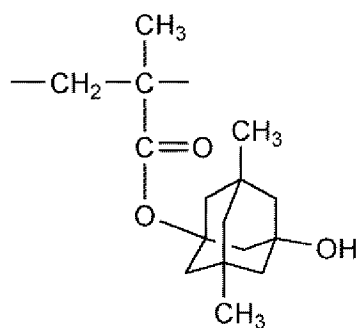
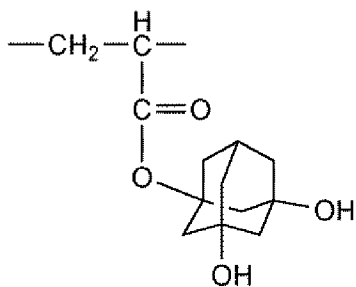
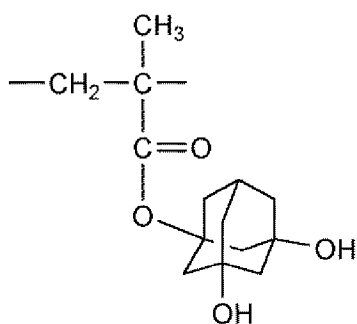
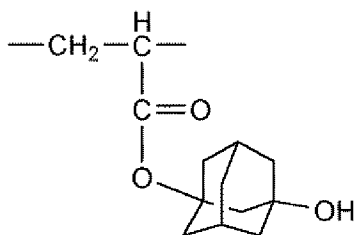
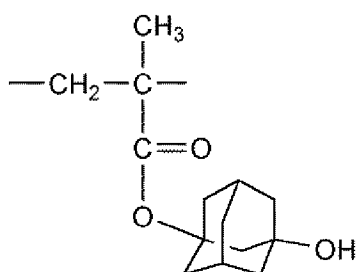
In the case of the hole pattern formation by under exposure, it is still more preferred that two of $R_{31} - R_{33}$ are hydroxyl groups in the repeating unit expressed with a general formula (IIa) with the point that a large exposure margin is obtained.

[0065]

Although the example of the repeating unit expressed with general formula (II) below is given, it does not limit to these.

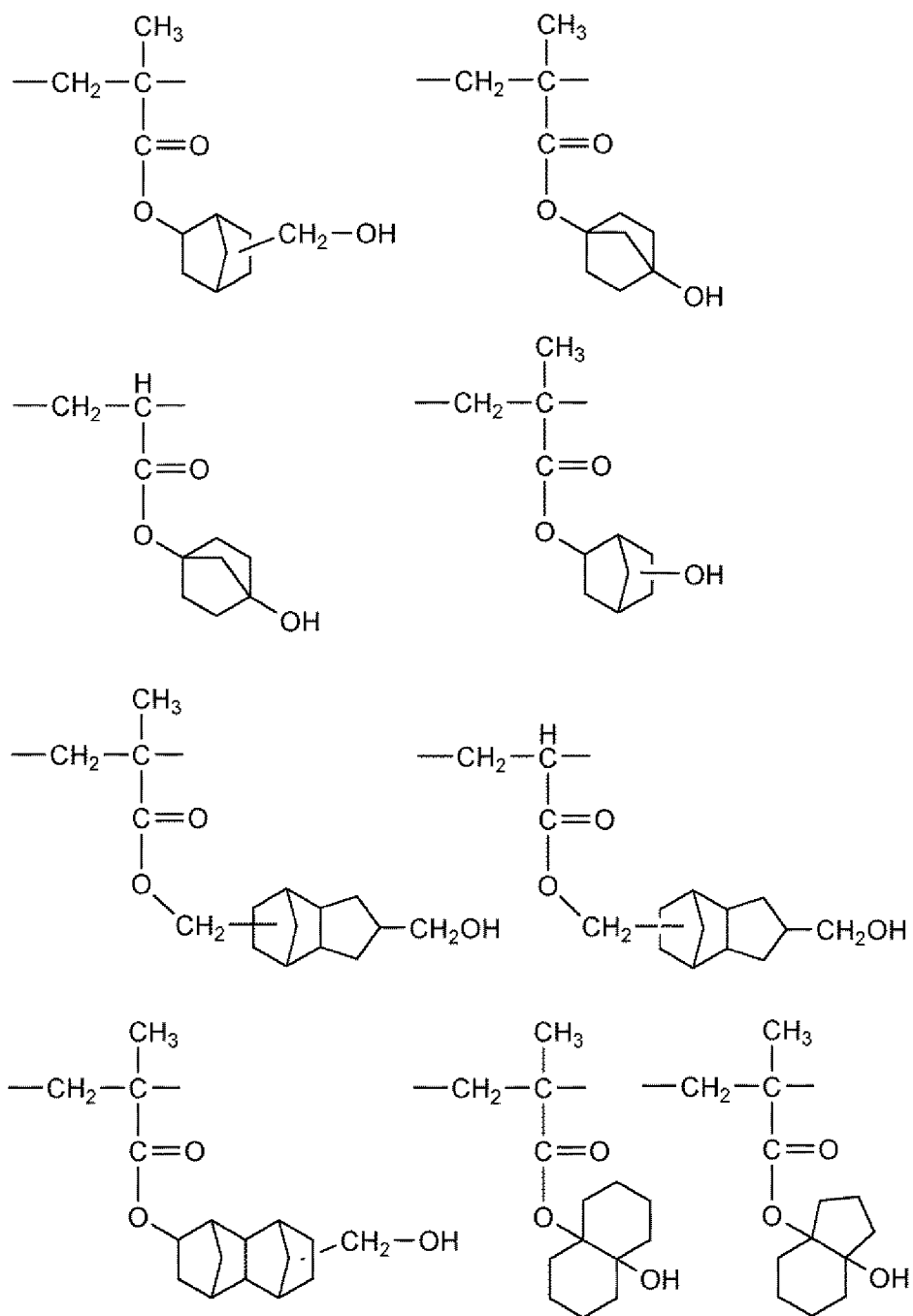
[0066]

[Formula 18]



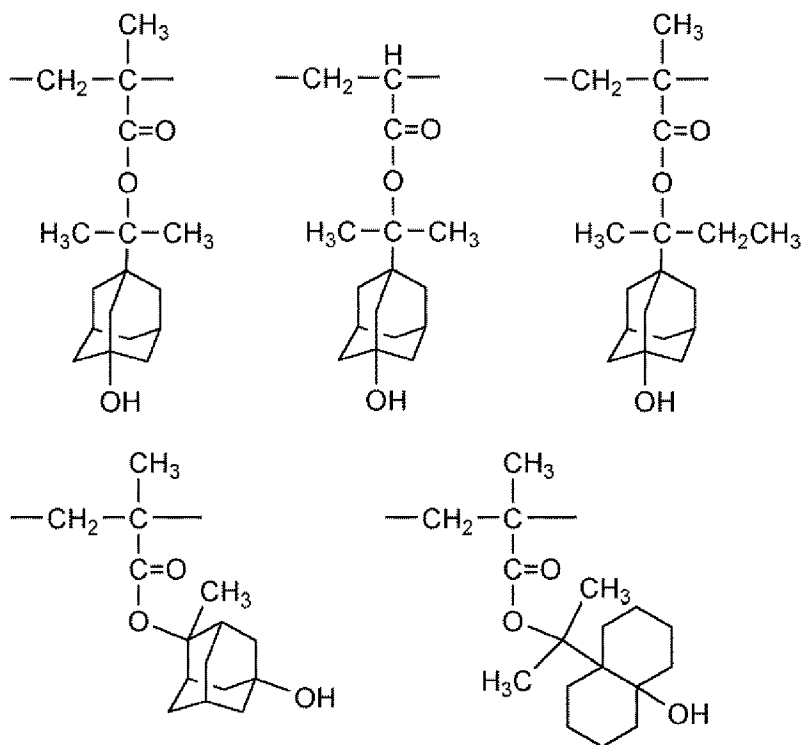
[0067]

[Formula 19]



[0068]

[Formula 20]



[0069]

The resin (A) and (B) is a point which controls the hole modification at the time of etching, and it is preferred to contain the repeating unit which has alicyclic lactone structure.

As a repeating unit which has alicyclic lactone structure, the repeating unit which has cyclohexane lactone, norbornane lactone, or adamantane lactone can be mentioned, for example.

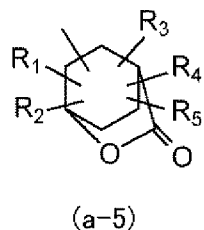
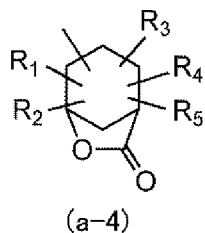
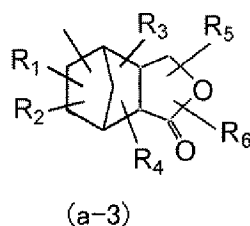
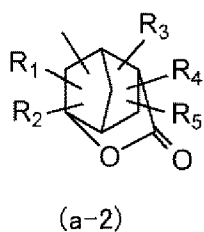
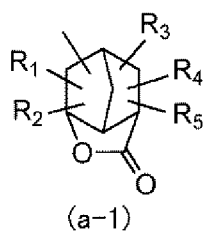
[0070]

For example, as a repeating unit which has norbornane lactone, the acrylic repeating unit which has a basis expressed with following general formula (a-1) – (a-3) (meta-). the acrylic repeating unit which has a basis expressed with a following general formula (a-4) and (a-5) as a repeating unit which has cyclohexane lactone (meta-). The acrylic repeating unit which has a basis expressed with following general formula (VI) as a repeating unit which has adamantane lactone (meta) can be mentioned.

especially an acrylic repeating unit that has a basis especially expressed with a following general formula (a-1) and either – (a-3) (meta-) is preferred.

[0071]

[Formula 21]



[0072]

In general formula (a-1) – (a-5), $R_1 - R_6$ express a hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl group, or an alkenyl group independently respectively. Two of $R_1 - R_6$ may form a ring unitedly.

The case where it is a hydrogen atom means not having replaced about each of $R_1 - R_6$. For example, the cyclic structure in a general formula (a-1) may have five substituents (an alkyl group, a cycloalkyl group, or an alkenyl group) at the maximum as $R_1 - R_5$.

[0073]

The alkyl group as $R_1 - R_6$ may have a substituent, and is a straight chain or a branched alkyl group.

As a straight chain or a branched alkyl group, the straight chain of 1–12 carbon numbers or a branched alkyl group is preferred. They are a straight chain of 1–10 carbon numbers, or a branched alkyl group more preferably. They are a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, a sec-butyl group, t-butyl group, a pentyl group, a hexyl group, a heptyl group, an octyl group, a nonyl group, and a decyl group preferably.

[0074]

A cycloalkyl group as $R_1 - R_6$ may have a substituent, and its thing of 3–8 carbon numbers of a cyclopropyl group, a cyclopentyl group, a cyclohexyl group, a cycloheptyl group, a cyclooctyl group, etc. is preferred.

An alkenyl group as $R_1 - R_6$ may have a substituent, and its thing of 2–6 carbon numbers of a vinyl group, a propenyl group, a butenyl group, a hexenyl group, etc. is preferred.

As a ring which two of $R_1 - R_6$ combine and form, three to 8 membered-rings, such as a cyclopropane ring, a cyclobutane ring, a cyclopentane ring, a cyclohexane ring, and a cyclooctane ring, are mentioned.

R_1 in general formula (a-1) – (a-5) – R_6 may be connected with any of a carbon atom which constitutes an annular skeleton.

[0075]

As a desirable substituent which the above-mentioned alkyl group, a cycloalkyl group, and an alkenyl group may have, An alkoxy group of 1–4 carbon numbers, a halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, iodine atoms), an acyl group of the carbon numbers 2–5, an acyloxy group of the carbon

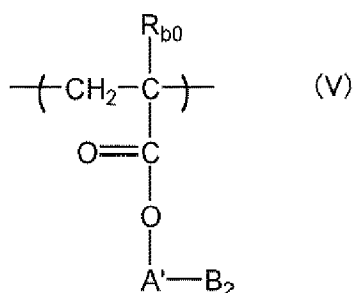
numbers 2-5, a cyano group, a hydroxyl group, a carboxy group, an alkoxy carbonyl group of the carbon numbers 2-5, a nitro group, etc. can be mentioned.

[0076]

As a repeating unit which has a basis expressed with general formula (a-1) – (a-5), a repeating unit expressed with following general formula (V) can be mentioned.

[0077]

[Formula 22]



[0078]

R_{b0} expresses the substitution or the unsubstituted alkyl group of a hydrogen atom, a halogen atom, or the carbon numbers 1-4 among general formula (V). (However, when resin (A) has a repeating unit expressed with general formula (V), R_{b0} expresses a hydrogen atom.)

What was previously illustrated as a desirable substituent which the alkyl group as R_{1b} in said general formula (V-1) – (V-4) may have as a desirable substituent which the alkyl group of R_{b0} may have is mentioned.

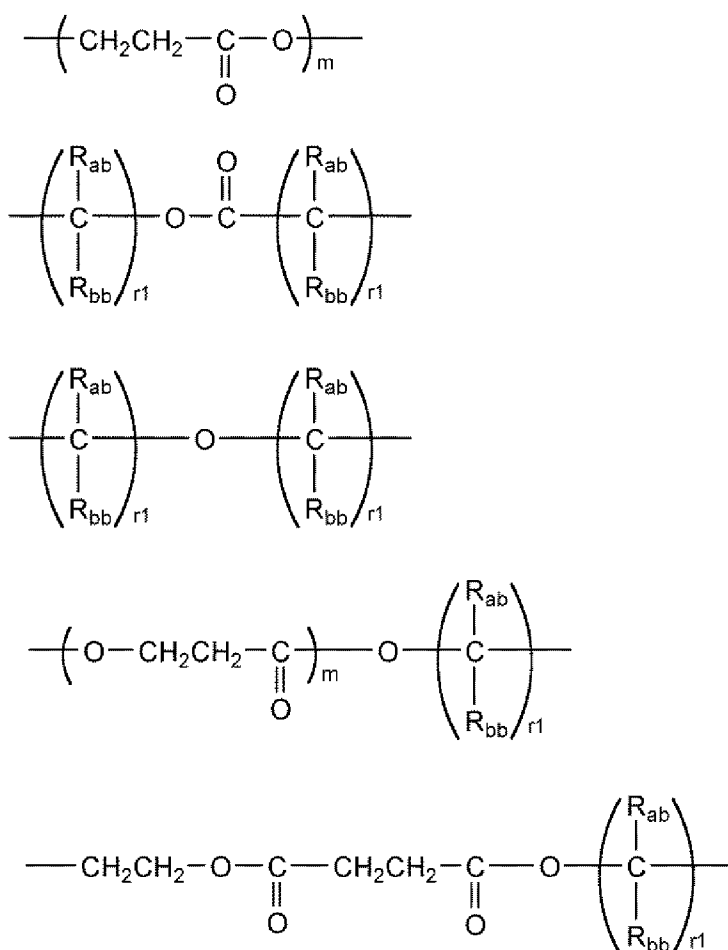
As a halogen atom of R_{b0} , a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and iodine atom can be mentioned. R_{b0} has a preferred hydrogen atom.

A' expresses a single bond, an ether group, an ester group, a carbonyl group, an alkylene group, or the divalent basis that combined these.

B_2 expresses a basis shown by a general formula (V-1) – (V-4) inner either. In A' , a thing of a following formula is mentioned as a this ***** divalent basis, for example.

[0079]

[Formula 23]



[0080]

In the above-mentioned formula, R_{ab} and R_{bb} express a hydrogen atom, an alkyl group, a substituted alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, and an alkoxy group, may be the same or may differ. [both]

As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, and a butyl group, are chosen from a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl group desirable still more preferably. As a substituent of a substituted alkyl group, the alkoxy group of a hydroxyl group, a halogen atom, and the carbon numbers 1-4 can be mentioned.

As an alkoxy group, the thing of 1-4 carbon numbers of a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, a butoxy group, etc. can be mentioned.

As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned.

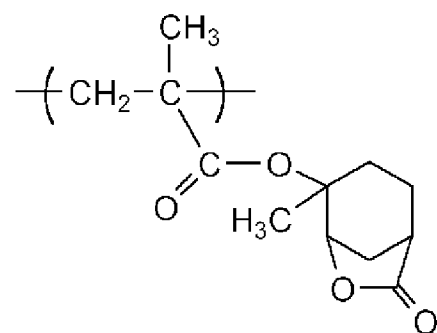
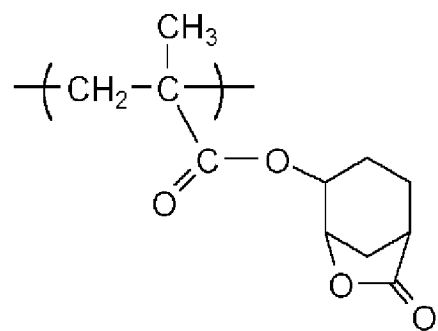
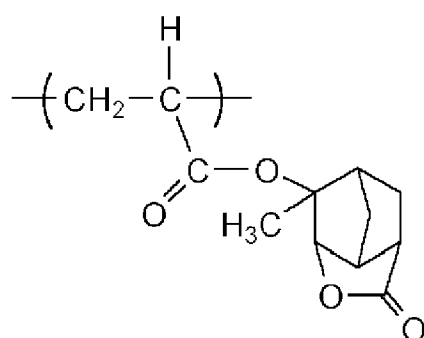
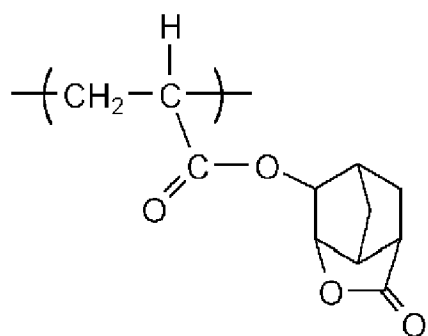
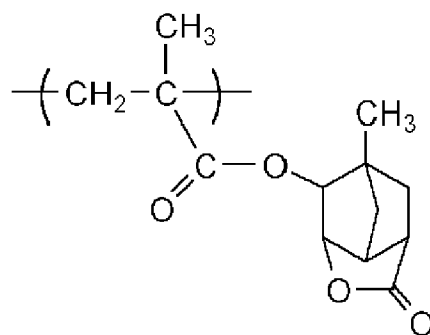
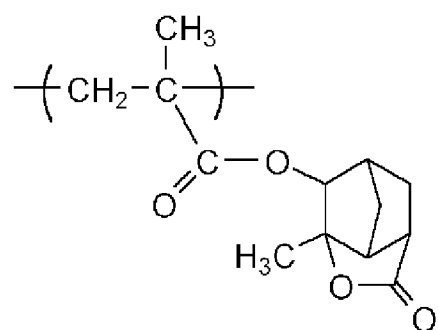
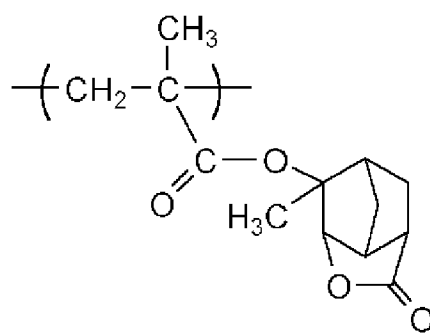
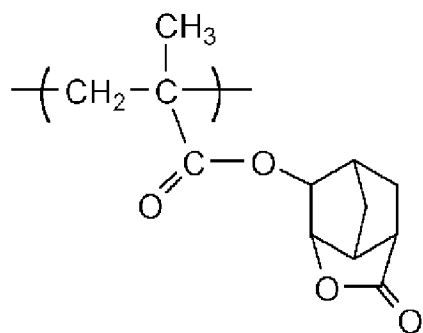
$r1$ -- an integer of 1-10 -- an integer of 1-4 is expressed preferably. m -- an integer of 1-3 -- 1 or 2 is expressed preferably.

[0081]

Although an example of a repeating unit expressed with general formula (V) below is given, the contents of this invention are not limited to these.

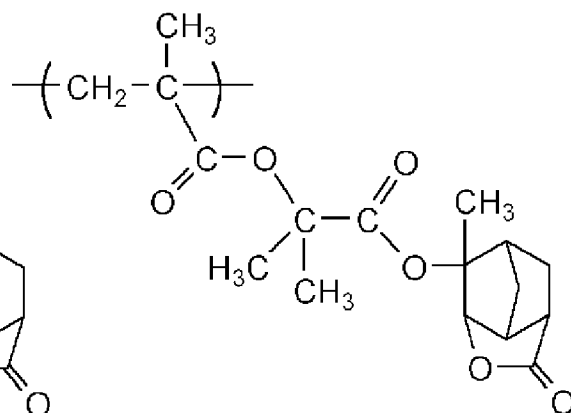
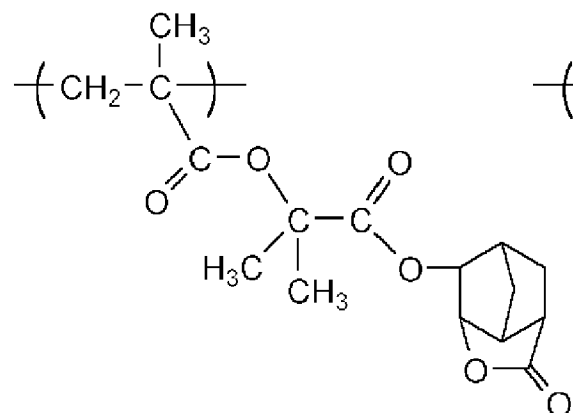
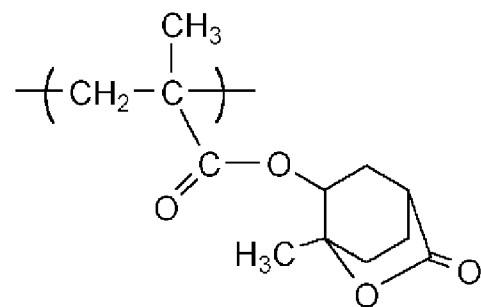
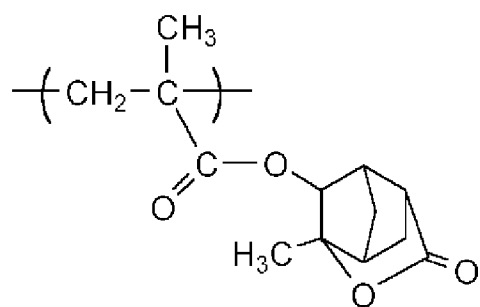
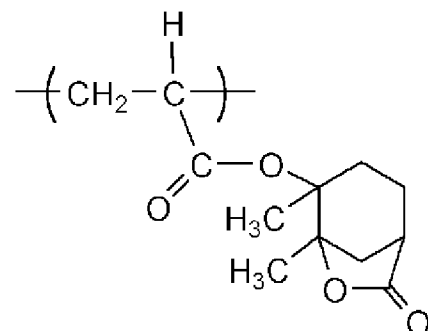
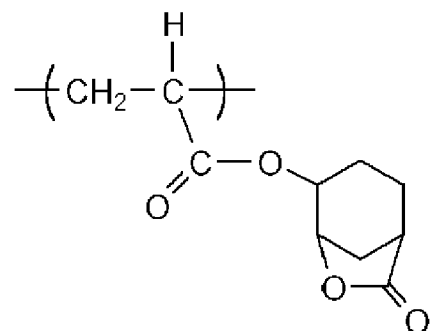
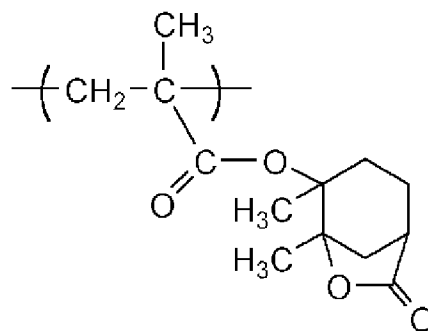
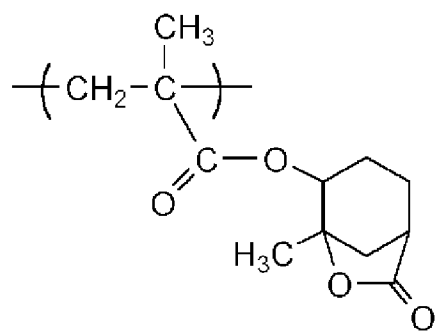
[0082]

[Formula 24]



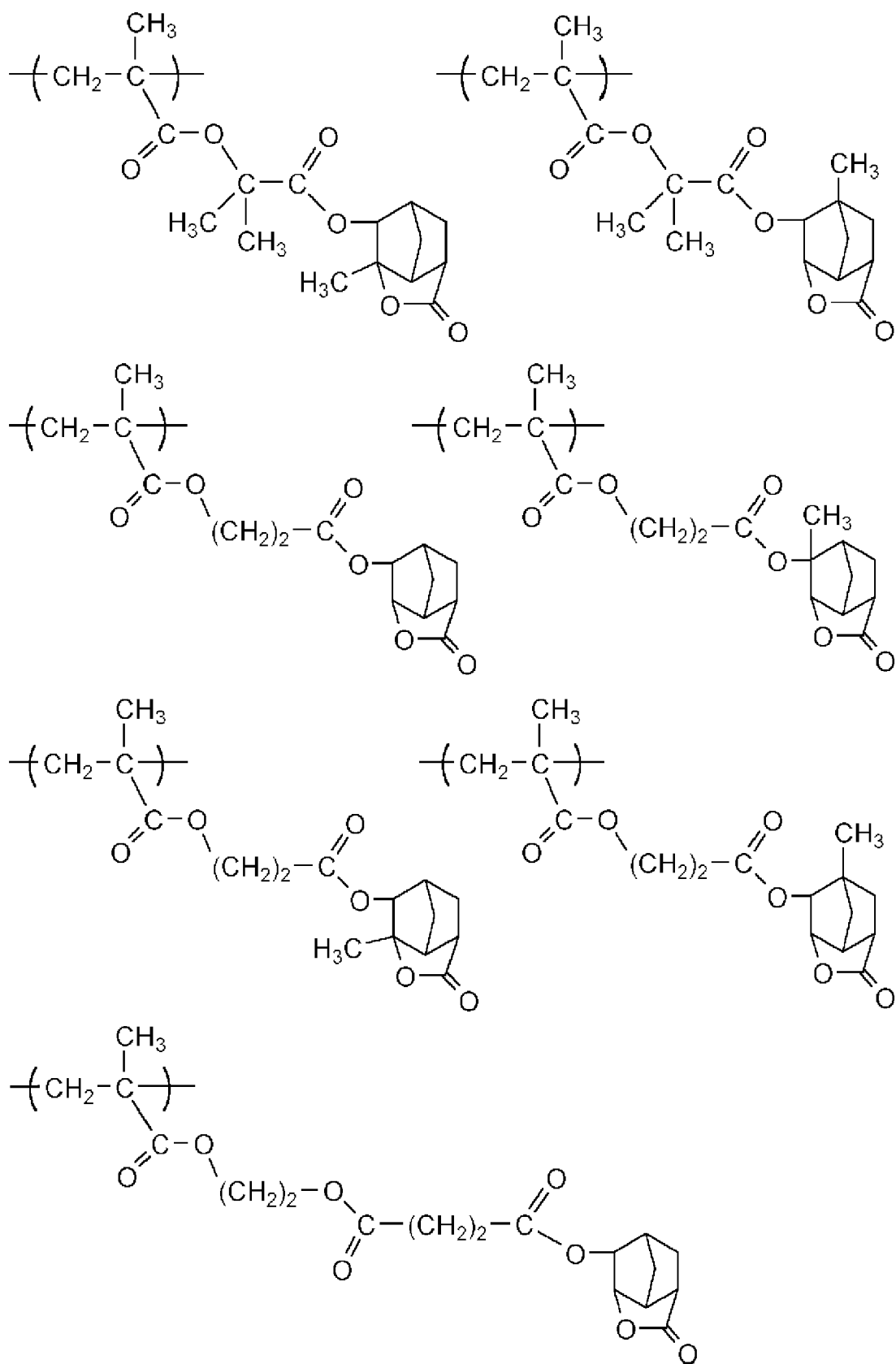
[0083]

[Formula 25]



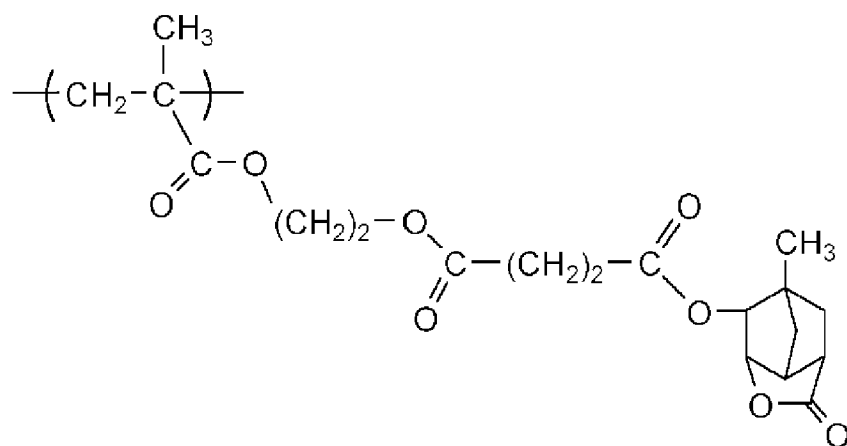
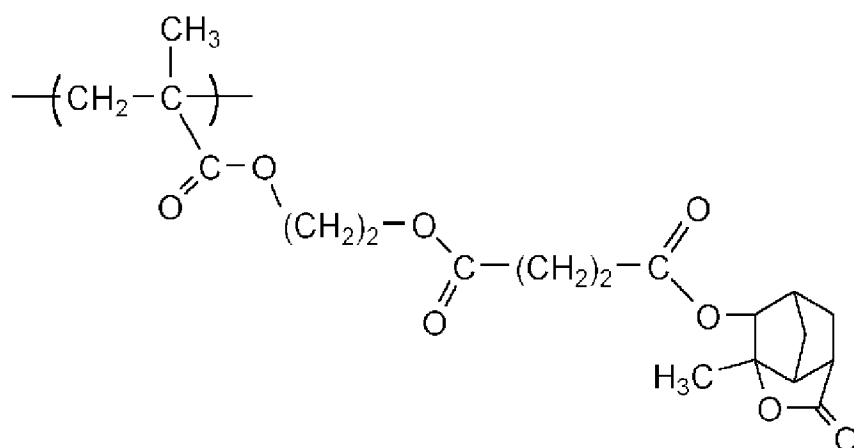
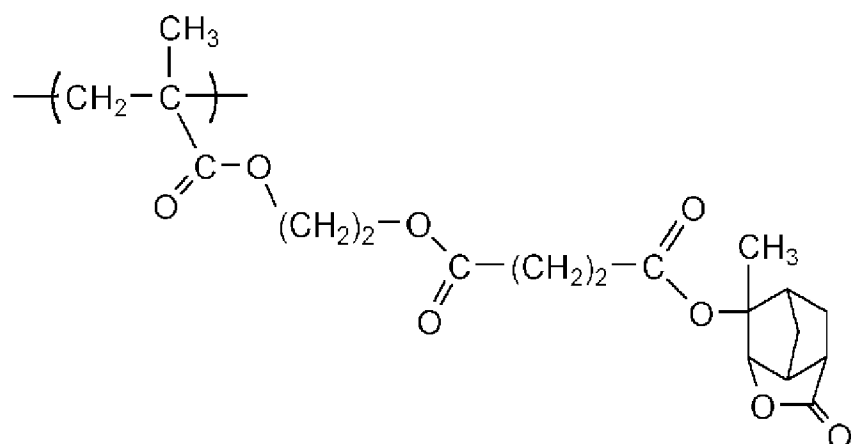
[0084]

[Formula 26]



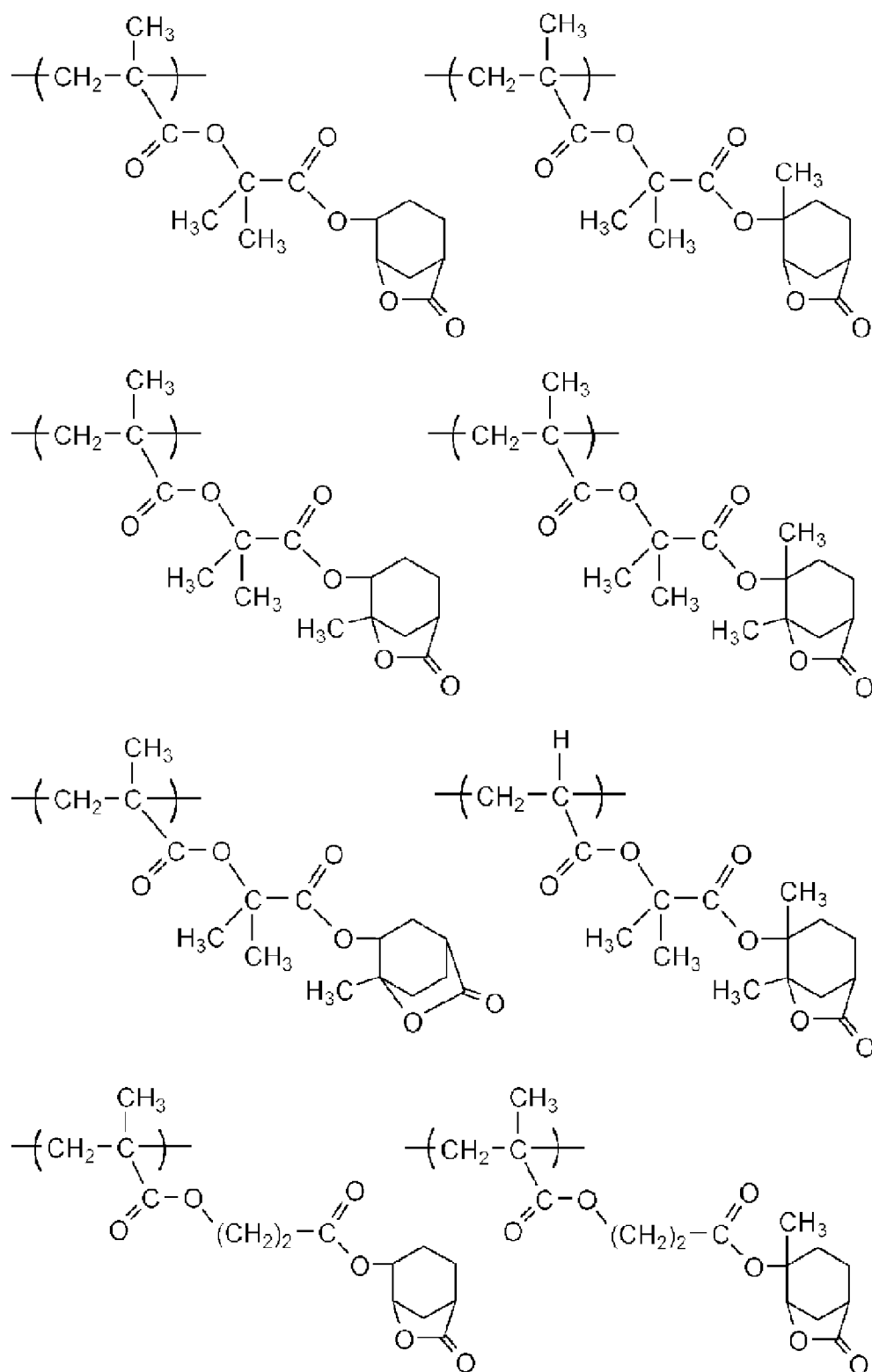
[0085]

[Formula 27]



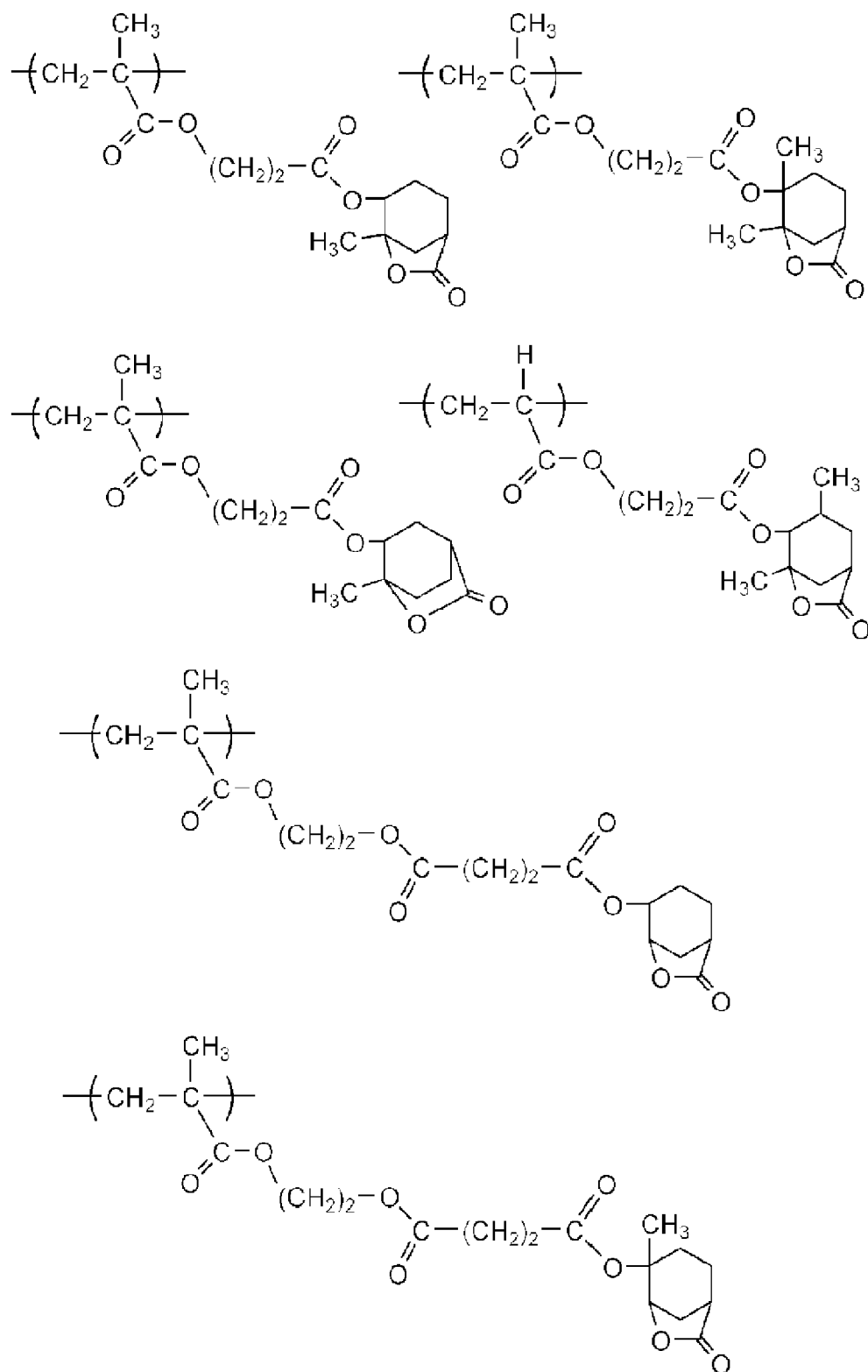
[0086]

[Formula 28]



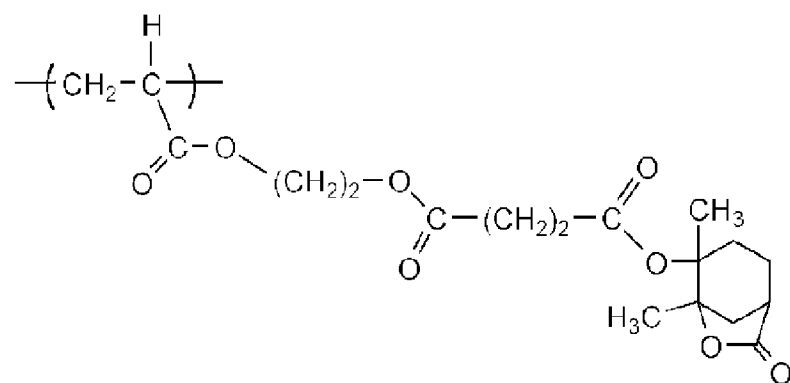
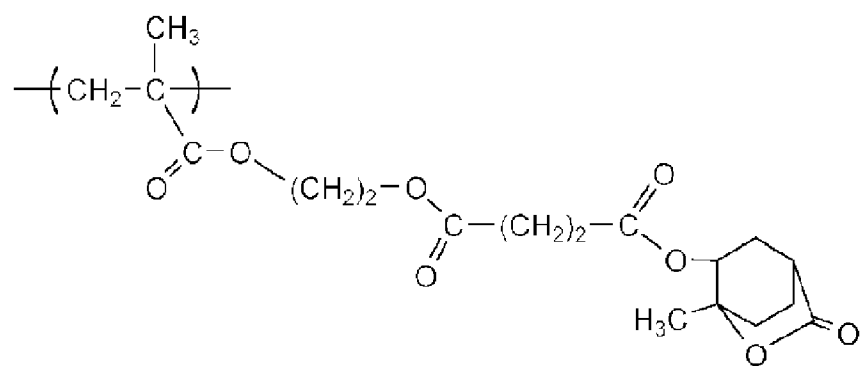
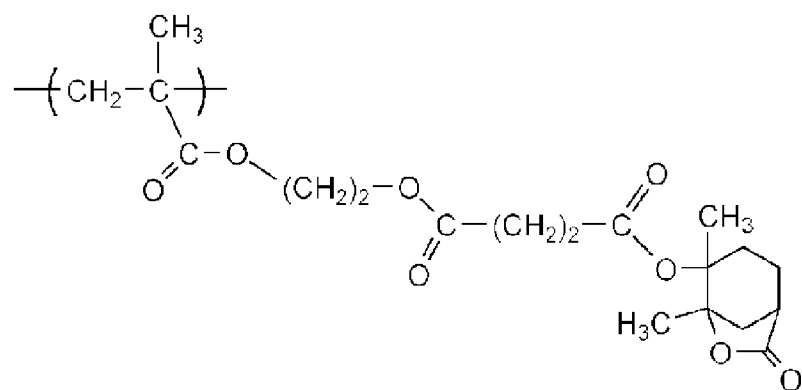
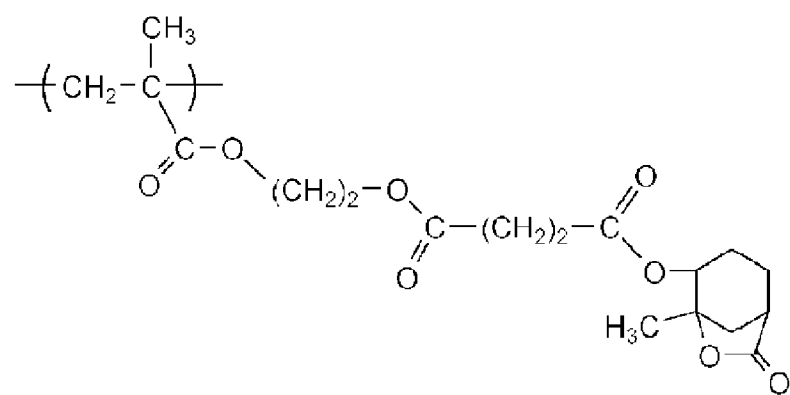
[0087]

[Formula 29]



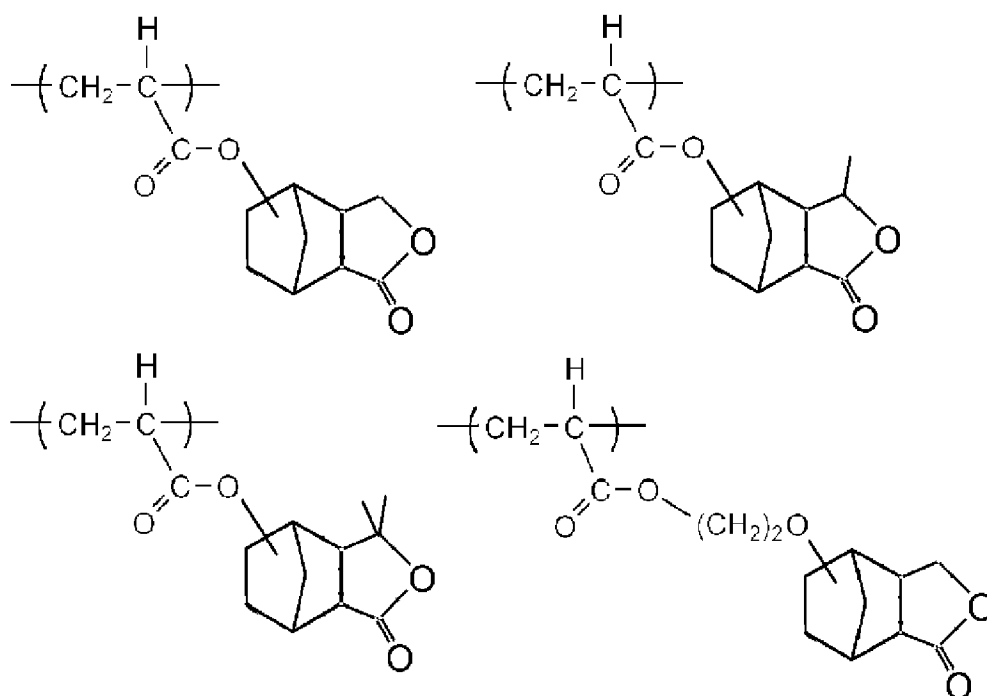
[0088]

[Formula 30]



[0089]

[Formula 31]

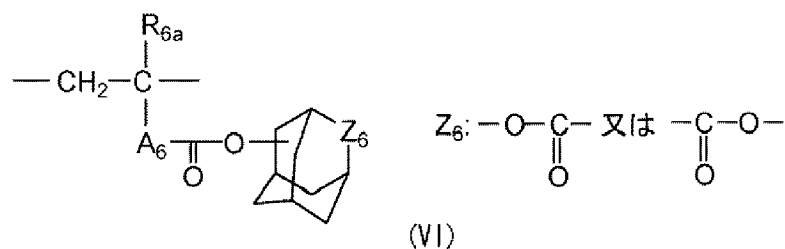


[0090]

As a repeating unit which has adamantane lactone, a repeating unit expressed with following general formula (VI) can be mentioned.

[0091]

[Formula 32]



[0092]

In general formula (VI), A_6 expresses the combination of independent or two bases or more chosen from the group which consists of a single bond, an alkylene group, a cyclo alkylene group, an ether group, a thioether group, a carbonyl group, and an ester group.

R_{6a} expresses a hydrogen atom, the alkyl group of the carbon numbers 1-4, a cyano group, or a halogen atom. (However, when resin (A) has a repeating unit expressed with general formula (VI), R_{6a} expresses a

hydrogen atom.)

[0093]

In general formula (VI), the basis expressed with a following formula can be mentioned as an alkylene group of A_6 .

$-[C(R_{nf})(R_{ng})]r-$

$R_{nf}R_{ng}$ expresses a hydrogen atom, an alkyl group, a substituted alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, and an alkoxy group among the above-mentioned formula, and both may be the same or may differ. As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, and a butyl group, are chosen from a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl group desirable still more preferably. As a substituent of a substituted alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, and an alkoxy group can be mentioned. As an alkoxy group, the thing of the carbon numbers 1-4 of a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, a butoxy group, etc. can be mentioned. As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned. r is an integer of 1-10.

[0094]

In general formula (VI), as a cyclo alkylene group of A_6 , ten things are mentioned from the carbon number 3, and a cyclopentylene group, a cyclohexylene group, a cyclooctylene group, etc. can be mentioned.

[0095]

An owner pons type alicyclic ring containing Z_6 may have a substituent. As a substituent, for example A halogen atom, an alkoxy group (preferably carbon numbers 1-4), An alkoxycarbonyl group (preferably carbon numbers 1-5), an acyl group. (for example, a formyl group and benzoyl), and an acyloxy group (for example, propyl carbonyloxy group.) A benzoyloxy group, an alkyl group (preferably carbon numbers 1-4), a carboxyl group, a hydroxyl group, and alkyl sulfonyl sulfamoyl groups ($-\text{CONHSO}_2\text{CH}_3$ etc.) are mentioned. An alkyl group as a substituent may be further replaced by hydroxyl group, halogen atom, an alkoxy group (preferably carbon numbers 1-4), etc.

[0096]

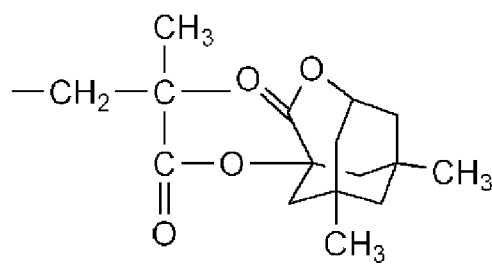
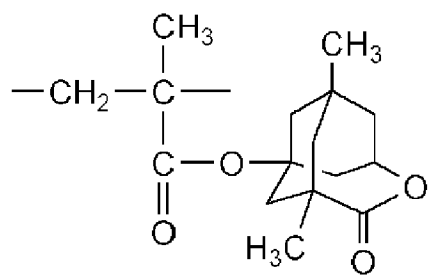
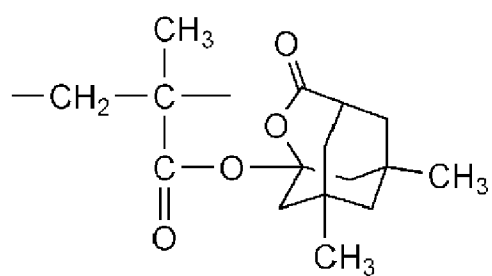
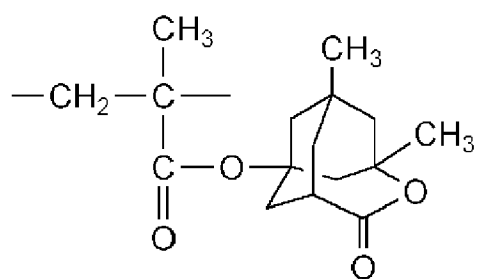
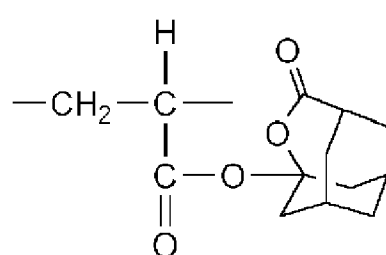
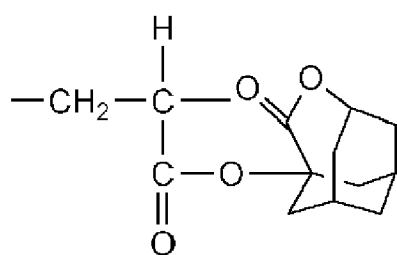
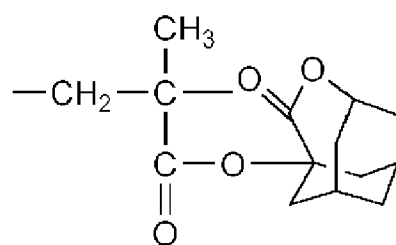
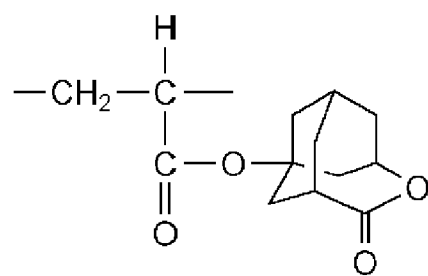
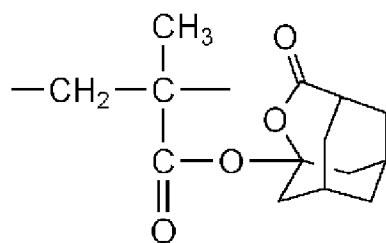
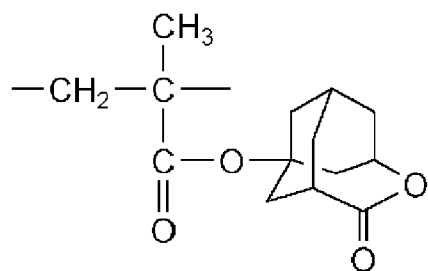
In general formula (VI), an oxygen atom of an ester group combined with A_6 may be combined in which position of a carbon atom which constitutes an owner pons type alicyclic ring structure containing Z_6 .

[0097]

Although an example of a repeating unit expressed with general formula (VI) below is given, it is not limited to these.

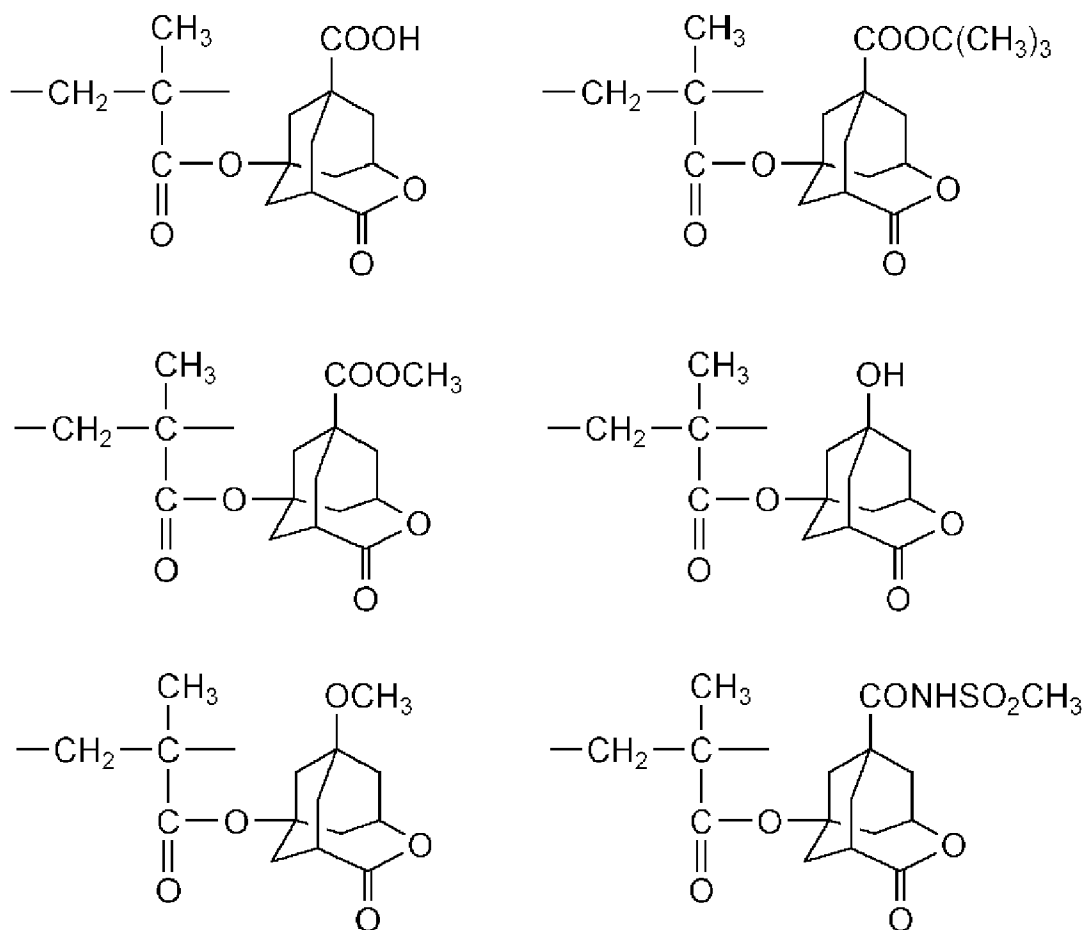
[0098]

[Formula 33]



[0099]

[Formula 34]

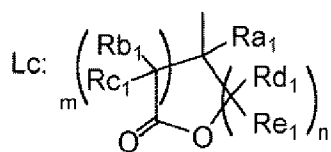
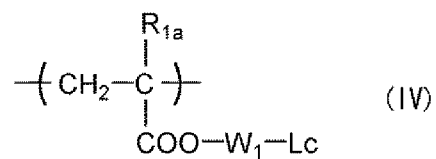


[0100]

The resin (A) and (B) can contain the repeating unit which has the lactone structure further expressed with following general formula (IV).

[0101]

[Formula 35]



[0102]

R_{1a} expresses a hydrogen atom or a methyl group among general formula (IV).

(However, when resin (A) has a repeating unit expressed with general formula (IV), R_{1a} expresses a hydrogen atom.)

W_1 expresses combination of independent or two bases or more chosen from a group which consists of a single bond, an alkylene group, an ether group, a thioether group, a carbonyl group, and an ester group.

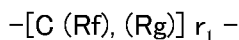
R_{a1} , R_{b1} , R_{c1} , R_{d1} , and R_{e1} express an alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1–4 independently respectively. m and n express an integer of 0–3 independently respectively, and $m+n$ is six or less [2 or more].

[0103]

As an alkyl group of the carbon numbers 1–4 of $R_{a1} - R_{e1}$, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n -butyl group, an isobutyl group, a sec-butyl group, t -butyl group, etc. can be mentioned.

[0104]

In general formula (IV), a basis expressed with a following formula can be mentioned as an alkylene group of W_1 .



Rf and Rg express a hydrogen atom, an alkyl group, a substituted alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, and an alkoxy group among the above-mentioned formula, and both may be the same or may differ.

As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, and a butyl group, are chosen from a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl group desirable still more preferably. As a substituent of a substituted alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, and an alkoxy group can be mentioned.

As an alkoxy group, a thing of the carbon numbers 1–4 of a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, a butoxy group, etc. can be mentioned.

As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned.

r_1 is an integer of 1–10.

[0105]

As further substituent in the above-mentioned alkyl group, a carboxyl group, an acyloxy group, a cyano group, an alkyl group, a substituted alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkoxy group, a substitution alkoxy group, an acetyl amide group, an alkoxycarbonyl group, and an acyl group are mentioned.

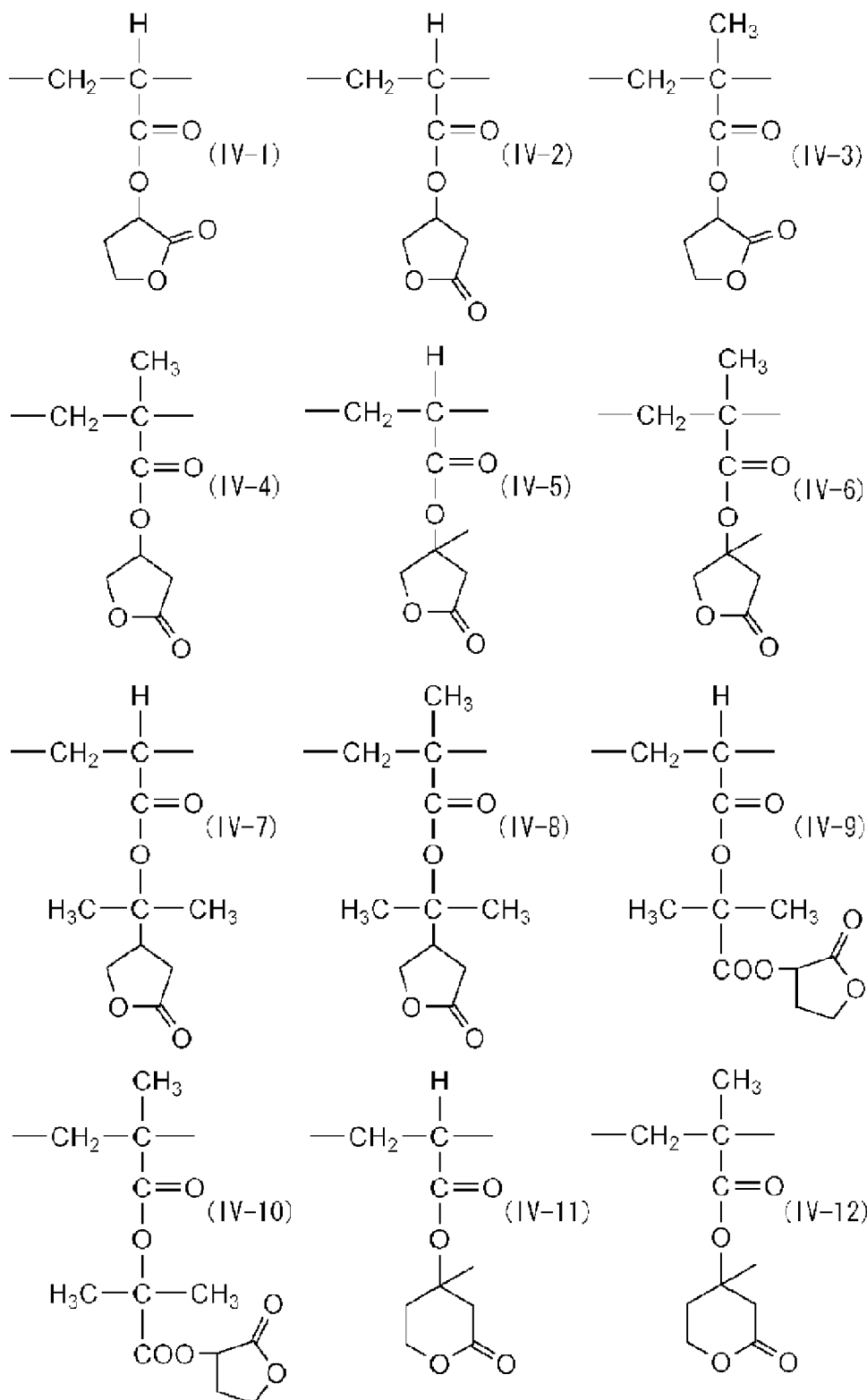
As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, a butyl group, a cyclopropyl group, a cyclobutyl group, and a cyclopentyl group, can be mentioned here. As a substituent of a substituted alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, and an alkoxy group can be mentioned. An alkoxy group etc. can be mentioned as a substituent of a substitution alkoxy group. As an alkoxy group, a thing of the carbon numbers 1–4 of a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, a butoxy group, etc. can be mentioned. An acetoxy group etc. are mentioned as an acyloxy group. As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned.

[0106]

Although an example of a monomer which is equivalent to a repeating unit shown by general formula (IV) hereafter is shown, it is not limited to these.

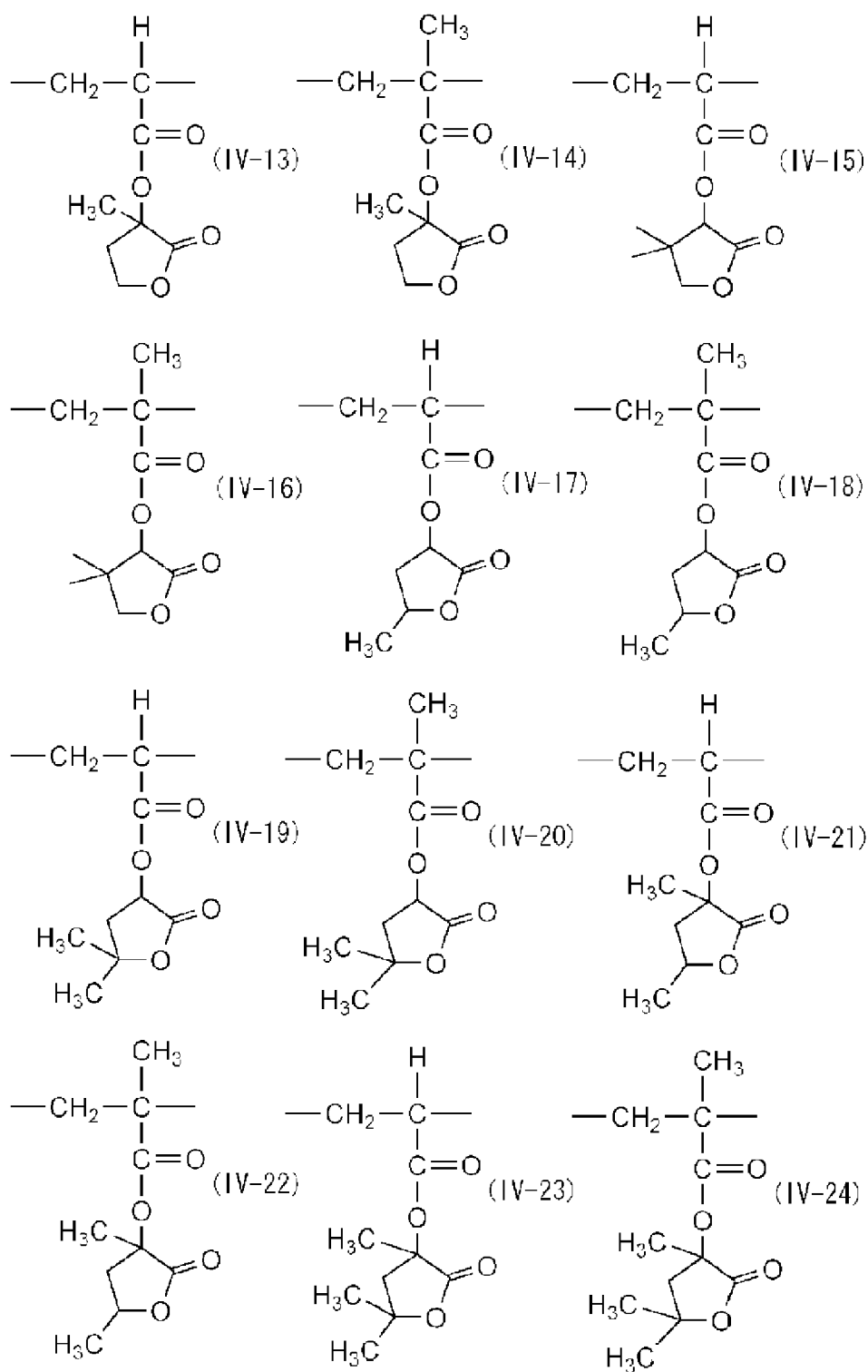
[0107]

[Formula 36]



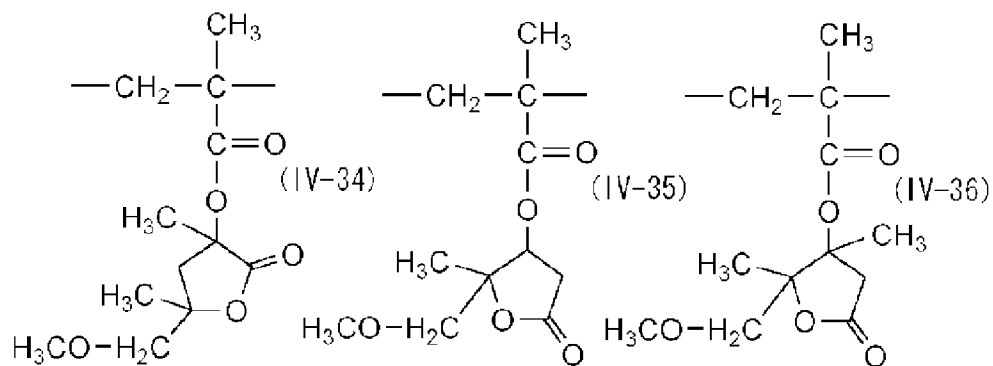
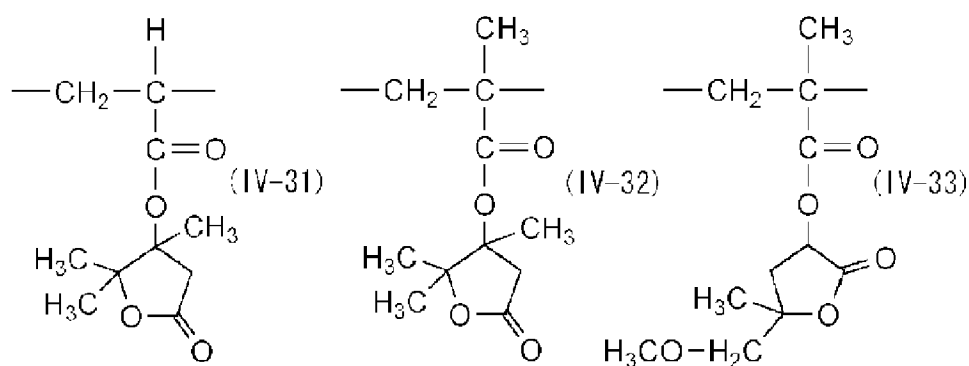
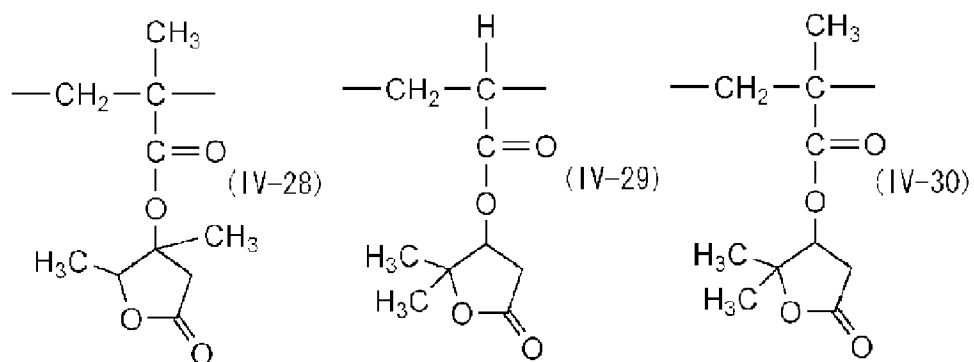
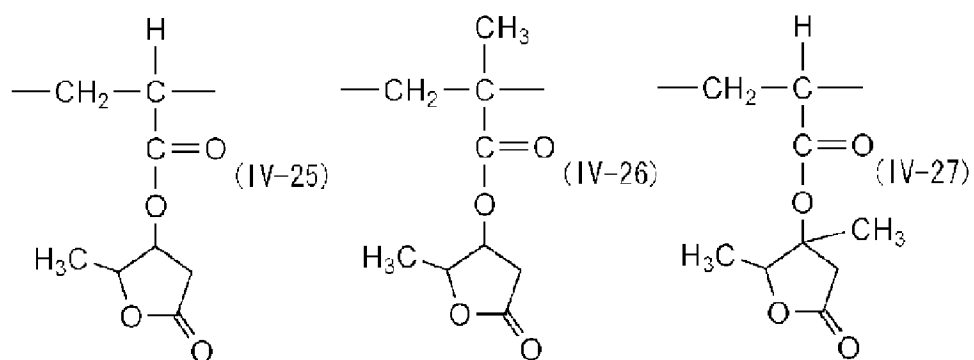
[0108]

[Formula 37]



[0109]

[Formula 38]



[0110]

In the example of the above-mentioned general formula (IV), - (IV-36) is preferred from the point that an exposure margin becomes fitness more (IV-17).

[0111]

As other acrylic ester which the resin (A) and (B) may contain, The carbon number of an alkyl group is alkyl acrylate of 1-10 preferably, For example, methyl acrylate, ethyl acrylate, acrylic acid propyl, Acrylic acid amyl, acrylic acid cyclohexyl, acrylic acid ethylhexyl, Acrylic acid octyl, acrylic acid-t-octyl, chlorethyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2,2-dimethyl hydroxypropyl acrylate, 5-hydroxypentyl acrylate, trimethylolpropane monoacrylate, pentaerythritol monoacrylate, furfuryl acrylate, tetrahydrofurfuryl acrylate, etc. can be mentioned.

[0112]

As other methacrylic acid ester which resin (B) may contain, A carbon number of an alkyl group is alkylmethacrylate of 1-10 preferably, Methyl methacrylate, ethyl methacrylate, propyl methacrylate, Isopropyl methacrylate, amyl methacrylate, hexyl methacrylate, Cyclohexyl methacrylate, octyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 4-hydroxybutyl methacrylate, 5-hydroxypentyl methacrylate, 2,2-dimethyl- 3-hydroxypropyl methacrylate, trimethylolpropanemono- methacrylate, pentaerythritol mono- methacrylate, furfuryl methacrylate, tetrahydrofurfuryl methacrylate, etc. can be mentioned.

[0113]

The resin (A) and (B) is compoundable in accordance with a conventional method (for example, radical polymerization). For example, as the general synthesis method, are a package or monomer species are taught to a reaction vessel in the middle of a reaction, This if needed A reactional solvent, for example, a tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, Ether, such as diisopropyl ether, and the ketone like methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone. Like an ester solvent like ethyl acetate, and the further below-mentioned propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, After making it dissolve in a solvent in which various monomers may be dissolved and being uniform, a polymerization is made to start using radical initiators (an azo initiator, peroxide, etc.) of heating and marketing if needed under inert gas atmospheres, such as nitrogen and argon. An initiator is added by an addition or division by request, after ending reaction, it supplies to a solvent and desired polymer is collected by methods, such as a granular material or solid recovery. Concentration of a reaction is more than 20 mass %, and more than 30 mass % is more than 40 mass % still more preferably preferably. Reaction temperature is 10 ** - 150 **, and is 50-100 ** still more preferably 30 ** - 120 ** preferably.

[0114]

desirable [20 - 70 mol% of content of an acrylic repeating unit which has an acidolysis nature group / among all the repeating units] among resin (A) -- more -- desirable -- 24 - 65-mol % -- they are 28 - 60-mol % still more preferably.

desirable [20-70 mol% of content of an acrylic repeating unit expressed with general formula (I)] among all the repeating units -- more -- desirable -- 24-65-mol % -- it is 28-60-mol % still more preferably.

desirable [20-70 mol% of content of an acrylic repeating unit expressed with general formula (II)] among all the repeating units -- more -- desirable -- 24-60-mol % -- it is 28-60-mol % still more preferably.

desirable [5-60 mol% of content of an acrylic repeating unit which has alicycle lactone structure] among all the repeating units -- more -- desirable -- 10-55-mol % -- it is 15-50-mol % still more preferably.

a total amount of the three above-mentioned sorts of repeating units -- the inside of all the repeating units -- usually -- 60-100-mol % -- desirable -- 70-100-mol % -- it is 80-100-mol % more preferably.

desirable [all the 5-60 mol% in a repeating unit of content of an acrylic repeating unit which has lactone structure in a side chain] -- more -- desirable -- 10-50-mol % -- it is 15-45-mol % still more preferably.
[0115]

desirable [20 - 55 mol% of content of a repeating unit containing acidolysis nature groups, such as an acrylic repeating unit expressed with general formula (I) (meta-), / among all the repeating units / as a total amount] among resin (B) -- more -- desirable -- 24 - 50-mol % -- they are 28 - 45-mol % still more preferably.

desirable [1-30 mol% of content of an acrylic repeating unit expressed with general formula (II) (meta-)] among all the repeating units -- more -- desirable -- 5-25-mol % -- it is 10-20-mol % still more preferably.
desirable [all the 5-60 mol% in a repeating unit of content of an acrylic repeating unit which has alicycle lactone structure (meta-)] -- more -- desirable -- 10-55-mol % -- it is 15-50-mol % still more preferably.
desirable [all the 5-60 mol% in a repeating unit of content of an acrylic repeating unit which has lactone structure in a side chain (meta-)] -- more -- desirable -- 10-50-mol % -- it is 15-45-mol % still more preferably.

[0116]

[3]A compound which generates acid by the exposure of active light or radiation (B ingredient)

A resist composition of this invention contains a compound (photo-oxide generating agent) which generates acid by the exposure of active light or radiation.

[0117]

As a photo-oxide generating agent used by this invention, a photoinitiator of optical cationic polymerization, a publicly known light (400-200-nm ultraviolet rays and a far ultraviolet ray -- preferably especially) currently used for a photoinitiator of an optical radical polymerization, an optical decolorizing agent of coloring matter, optical alterant, or micro resist Compounds which generate acid by g line, h line, i line, KrF excimer laser light, ArF excimer laser light, an electron beam, X-rays, a molecular beam, or an ion beam, and those mixtures can be used choosing them suitably.

[0118]

As a photo-oxide generating agent used for other this inventions, For example, diazonium salt, ammonium salt, phosphonium salt, iodonium salt, Onium salt, such as sulfonium salt, a seleno NIUMU salt, and arsonium salt, An organic halogenated compound, an organic metal/organic halogenated compound, a photo-oxide generating agent that has o-nitrobenzyl type protective group, A compound which is represented by imino sulfonate etc. and which carries out a photolysis and generates sulfonic acid, a disulfon compound, an diazoketo sulfone, an diazodisulfon compound, etc. can be mentioned.

A basis which generates acid by such lights, or a compound which introduced a compound into a main chain or a side chain of polymer can be used.

[0119]

Furthermore, V.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980), A. Abad etal, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971), D.H.R. A compound which generates acid by light of a statement can also be used for Barton etal, J.Chem.Soc., (C), 329 (1970), U.S. Pat. No. 3,779,778, European patent No. 126,712, etc.

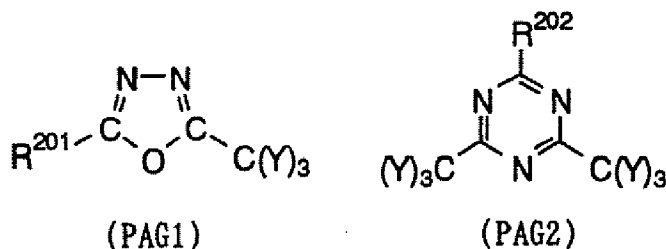
[0120]

In a compound which decomposes by the exposure of the above-mentioned active light or radiation, and generates acid, especially other photo-oxide generating agents effectively used together are explained below.

(1) S-triazine derivative expressed with an oxazole derivative or a general formula (PAG2) expressed with a following general formula (PAG1) which a trihalomethyl group replaced.

[0121]

[Formula 39]



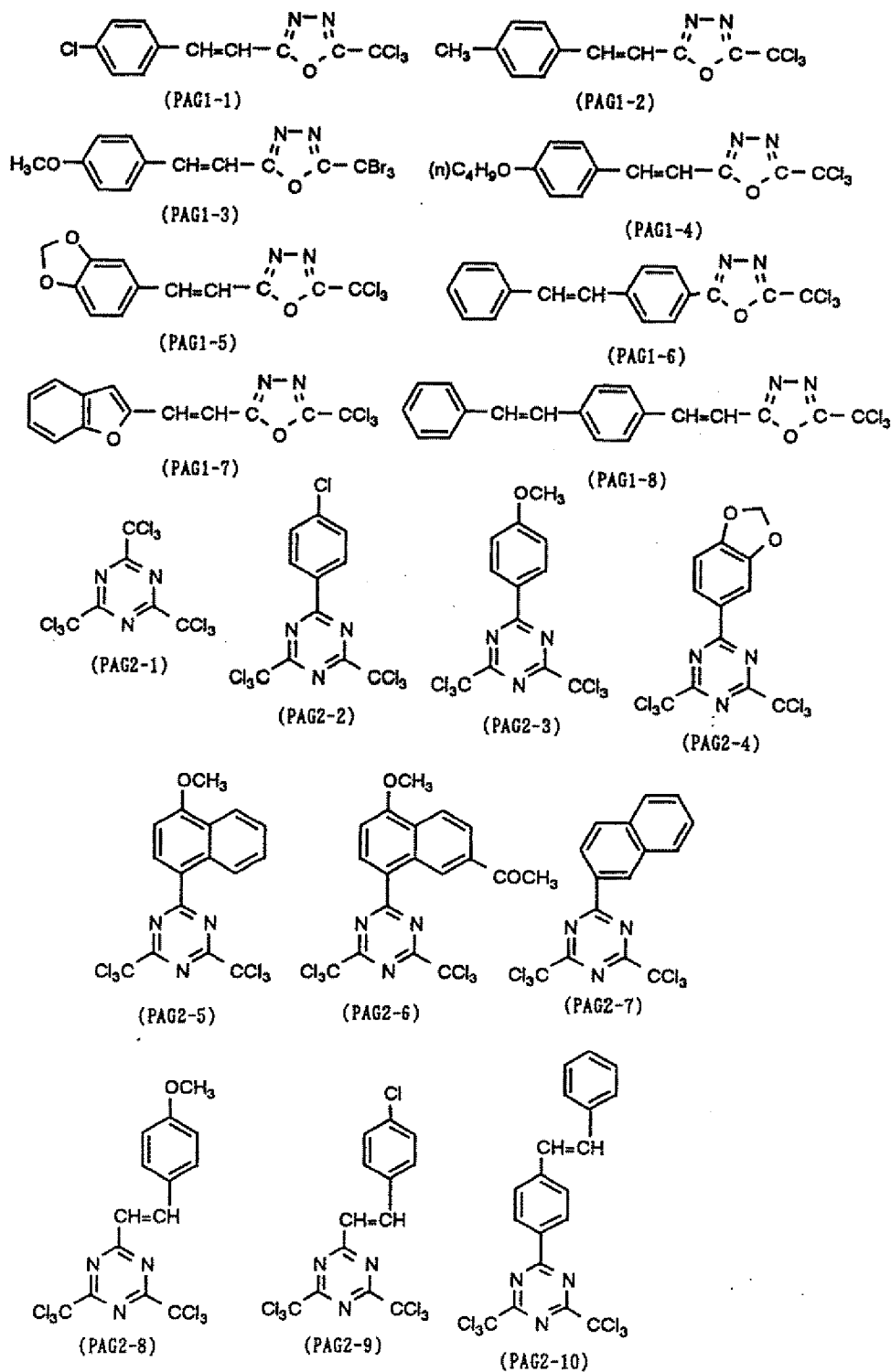
[0122]

As for the aryl group which is not replaced [substitution or], an alkenyl group, and R^{202} , R^{201} shows among a formula the aryl group which is not replaced [substitution or], an alkenyl group, an alkyl group, and $-\text{C}(\text{Y})_3$. Y shows a chlorine atom or a bromine atom.

Although the following compounds can specifically be mentioned, it is not limited to these.

[0123]

[Formula 40]

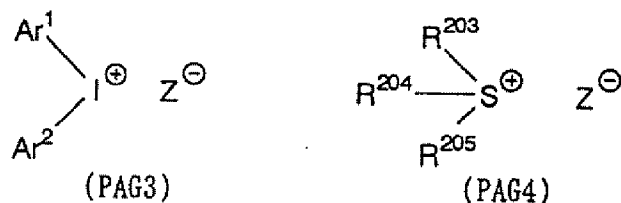


[0124]

(2) Iodonium salt expressed with the following general formula (PAG3), or sulfonium salt expressed with a general formula (PAG4).

[0125]

[Formula 41]



[0126]

Formula Ar^1 and Ar^2 show respectively the aryl group which is not replaced [substitution or] independently here.

R^{203} , R^{204} , and R^{205} show respectively the alkyl group which is not replaced [substitution or] and an aryl group independently.

[0127]

Z^- is shown and an opposite anion For example, BF_4^- , AsF_6^- , PF_6^- , SbF_6^- , SiF_6^{2-} , Perfluoro alkane-sulfonic-acid anions, such as ClO_4^- and CF_3SO_3^- , Although condensation polynuclear aromatic-sulfonic-acid anions, such as a pentafluoro benzenesulfonic acid anion and a naphthalene-1-sulfonate anion, an anthraquinone sulfonate anion, a sulfonic group content color, etc. can be mentioned, it is not limited to these.

[0128]

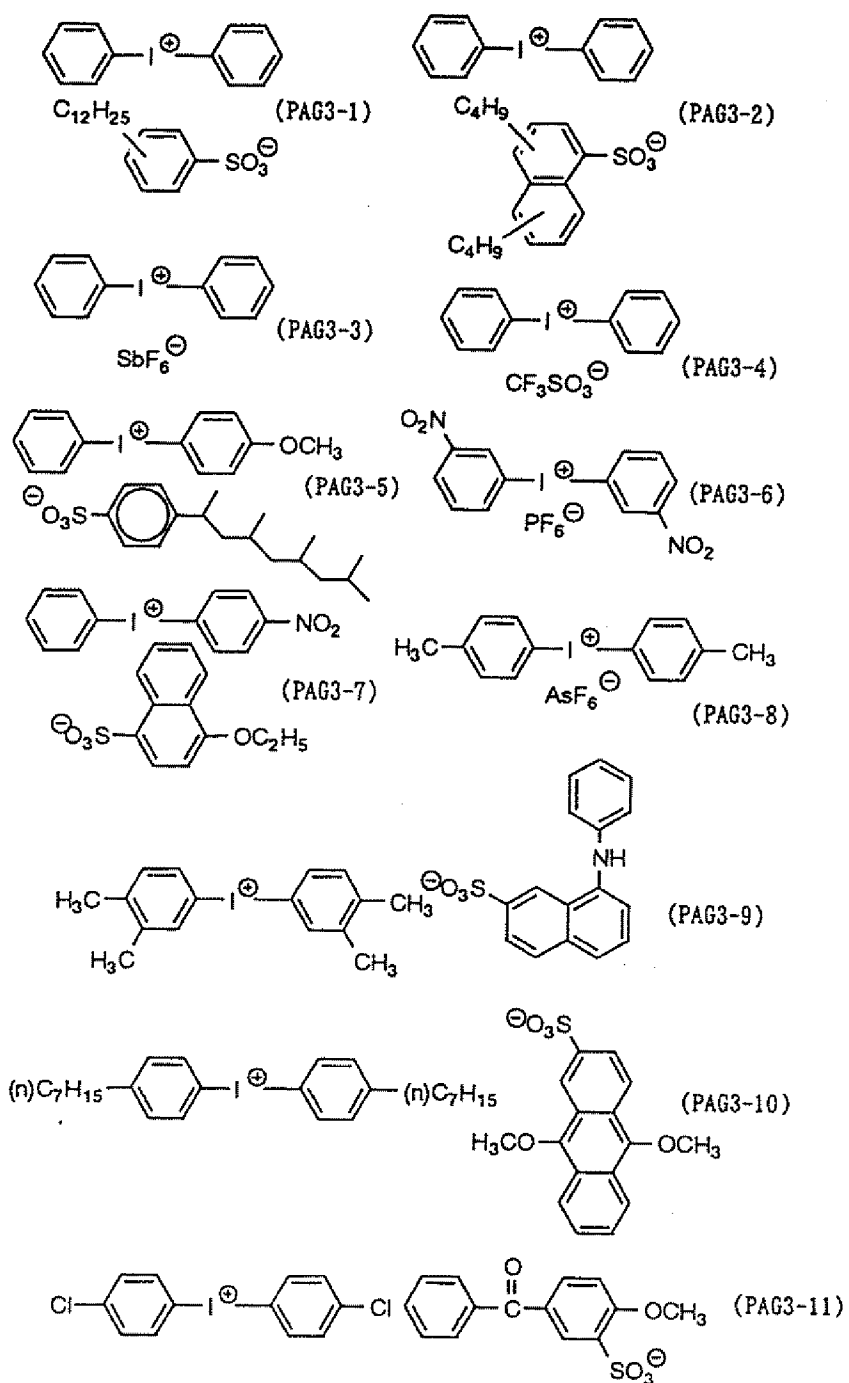
Two and Ar^1 of R^{203} , R^{204} , and the R^{205} , and Ar^2 may be combined via each single bond or substituent.

[0129]

Although a compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

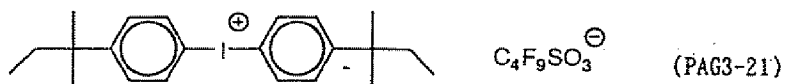
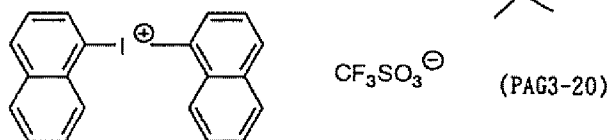
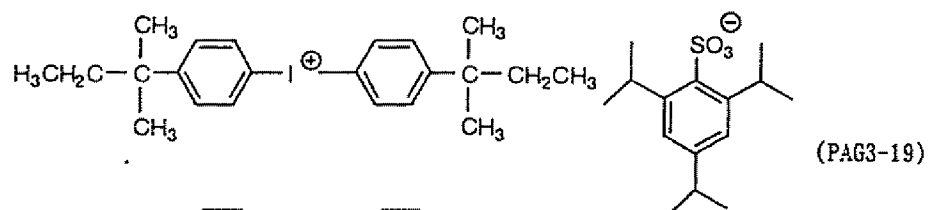
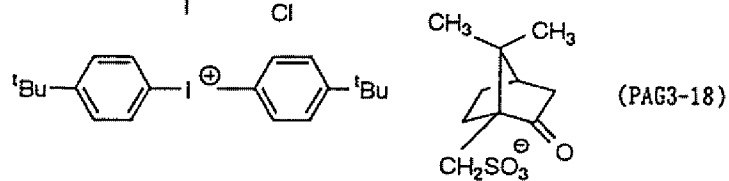
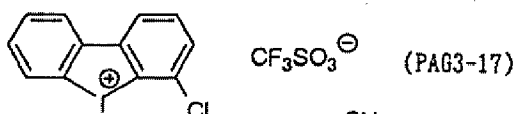
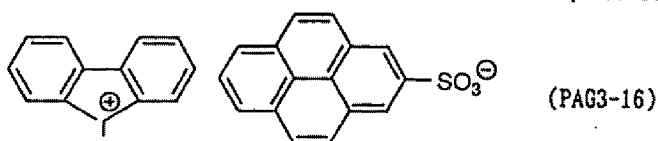
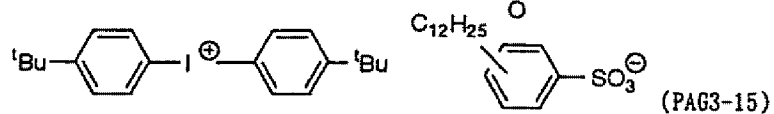
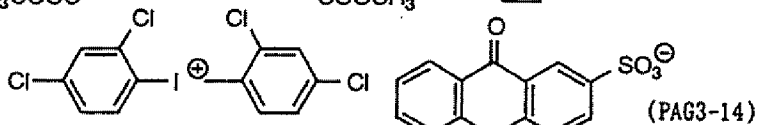
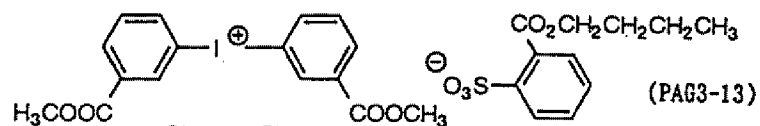
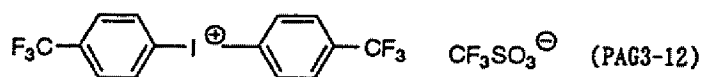
[0130]

[Formula 42]



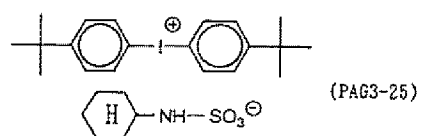
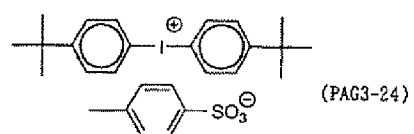
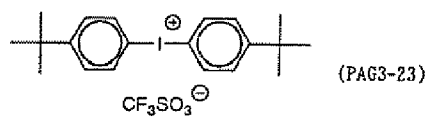
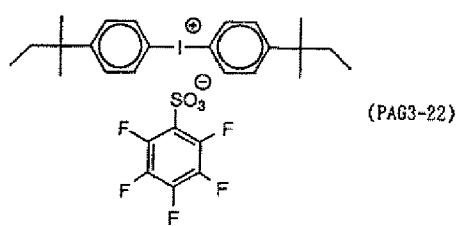
[0131]

[Formula 43]



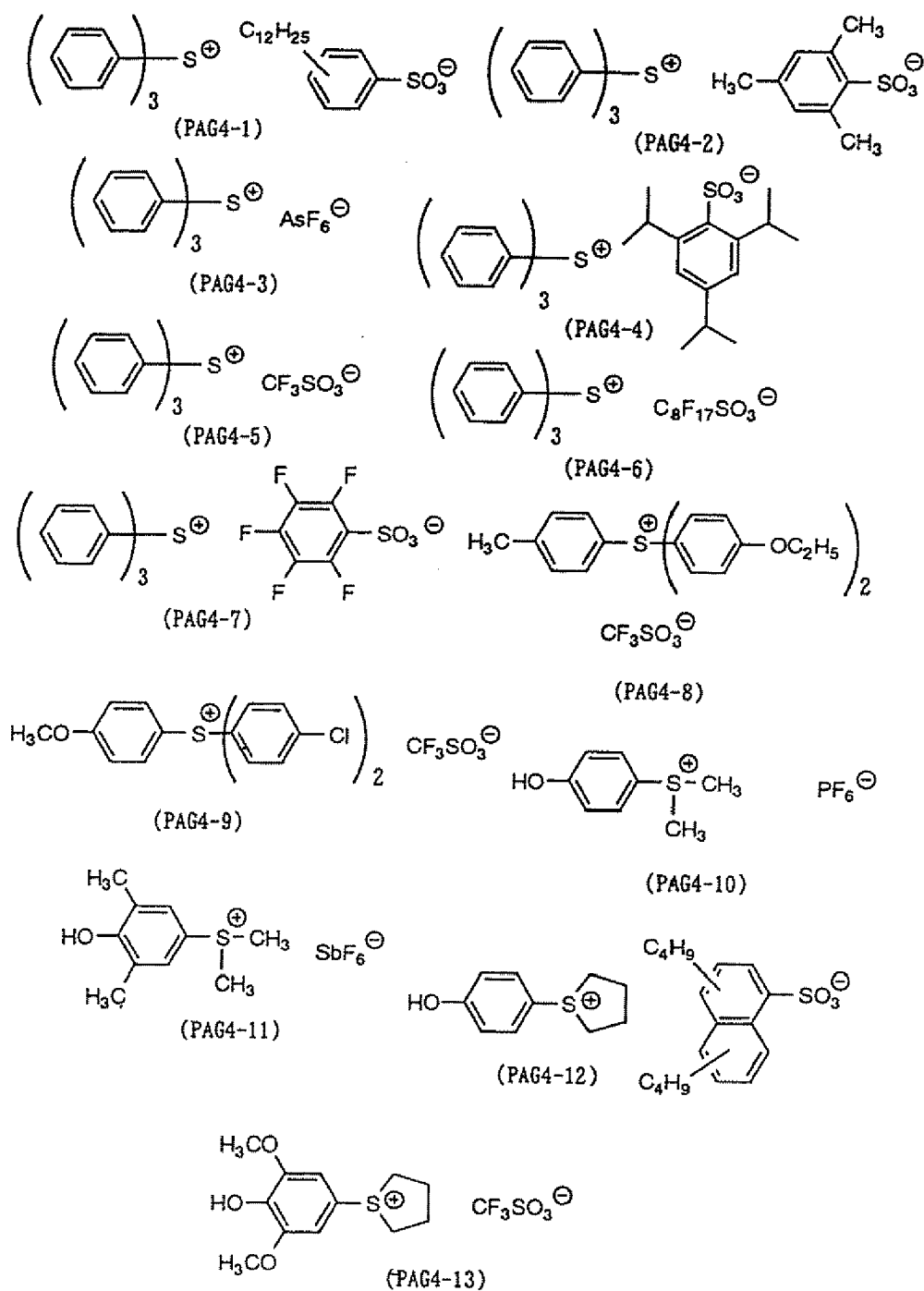
[0132]

[Formula 44]



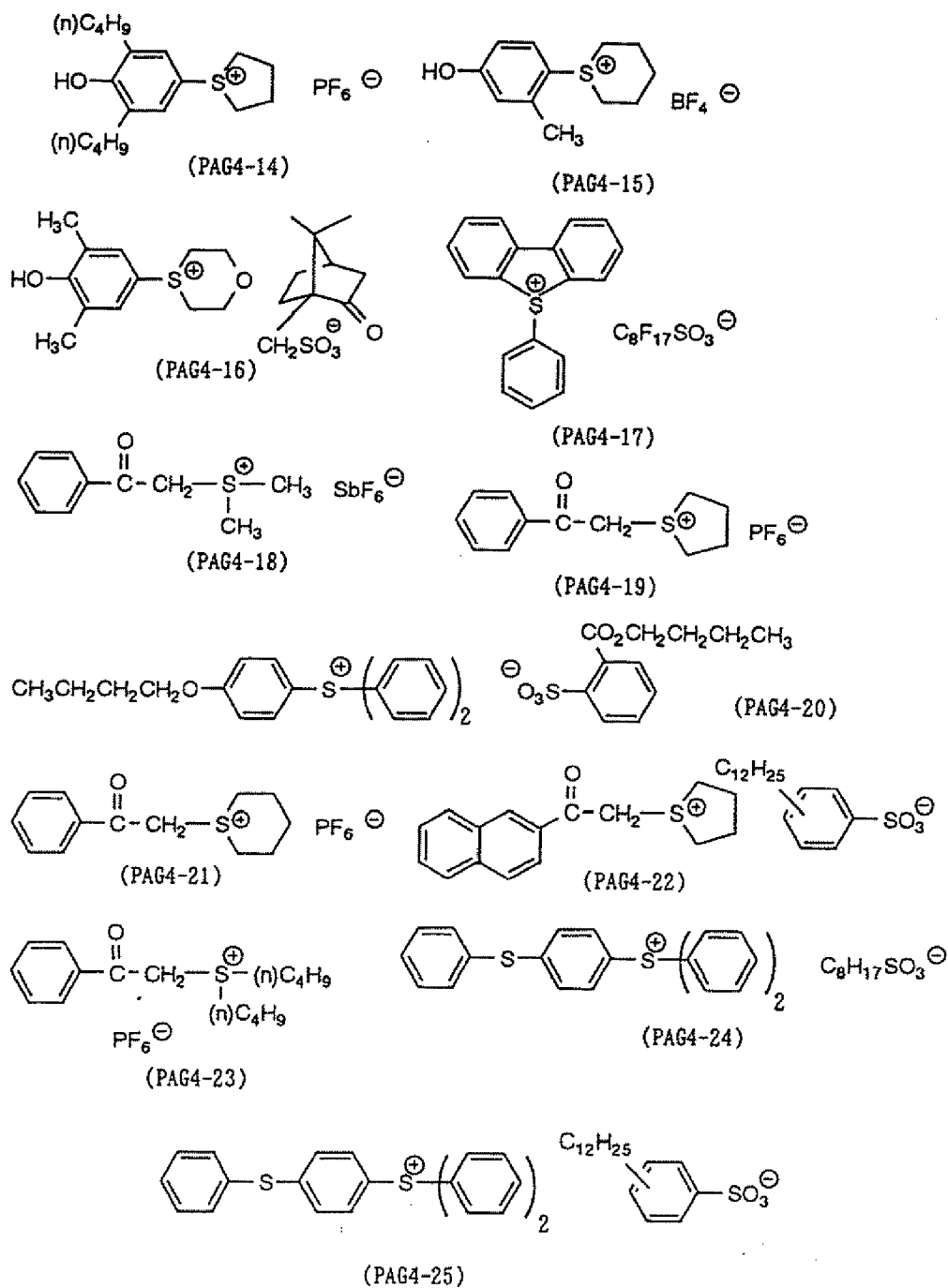
[0133]

[Formula 45]



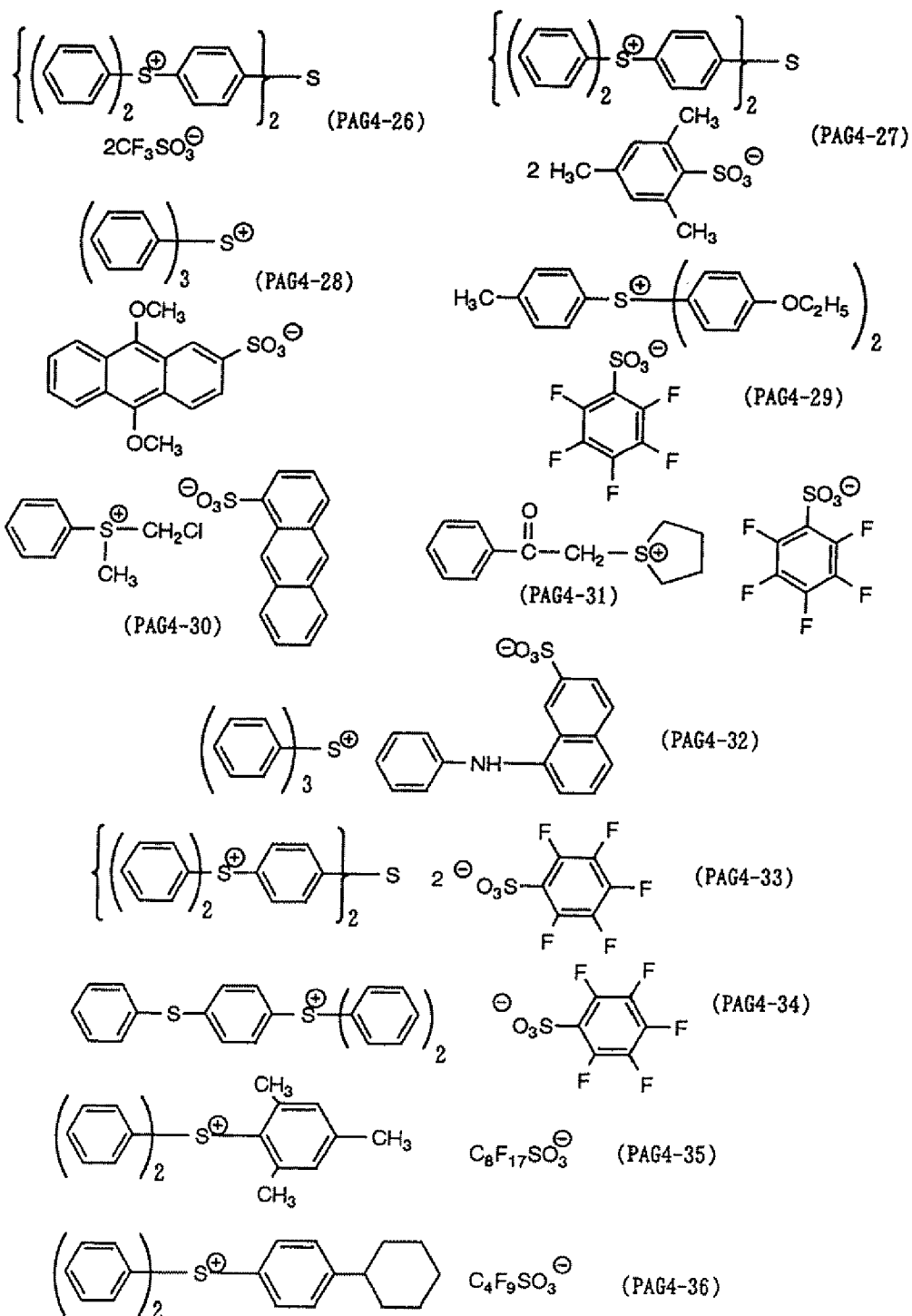
[0134]

[Formula 46]



[0135]

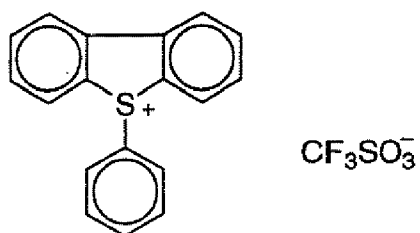
[Formula 47]



[0136]

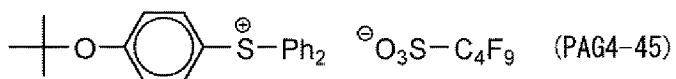
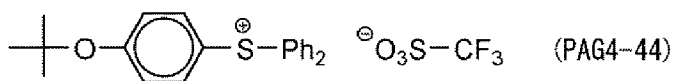
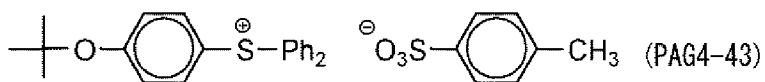
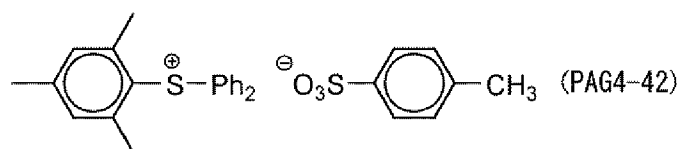
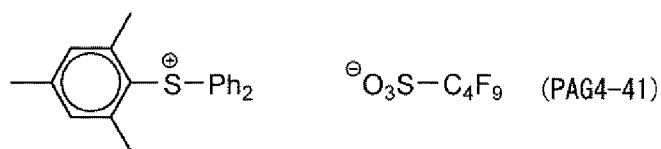
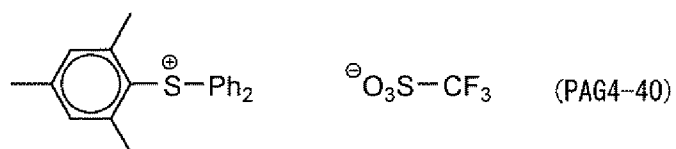
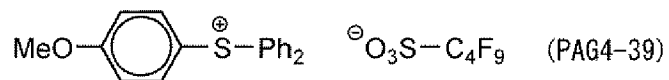
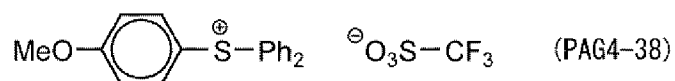
[Formula 48]

PAG4-37



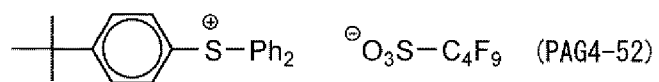
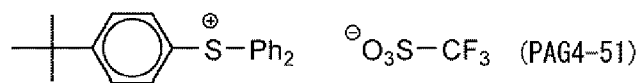
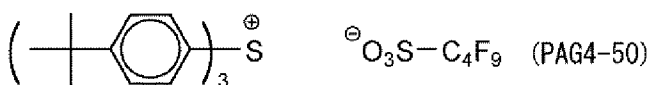
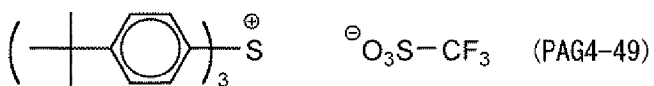
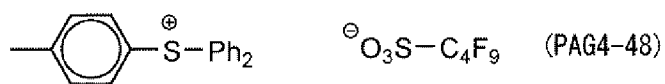
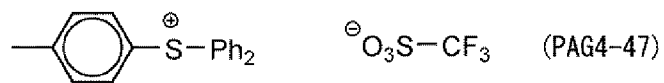
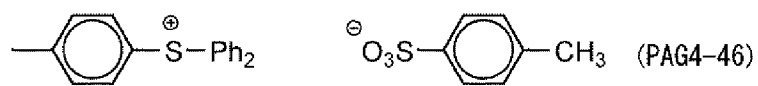
[0137]

[Formula 49]



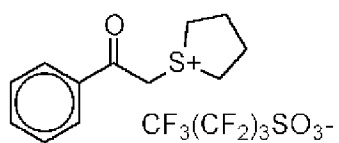
[0138]

[Formula 50]

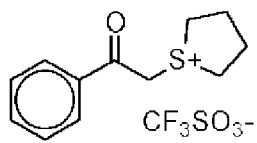


[0139]

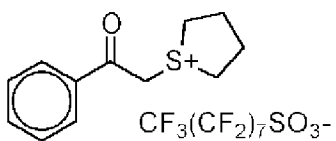
[Formula 51]



(PAG 4-53)



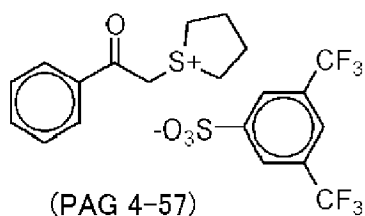
(PAG 4-54)



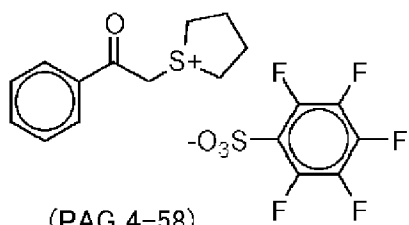
(PAG 4-55)



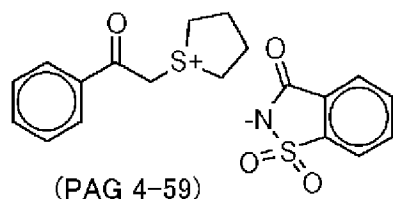
(PAG 4-56)



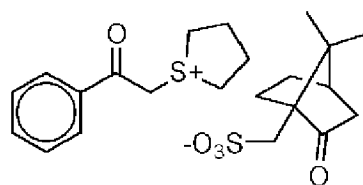
(PAG 4-57)



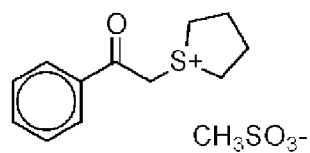
(PAG 4-58)



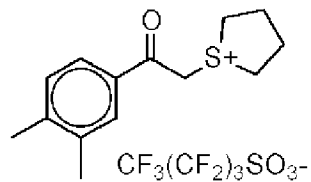
(PAG 4-59)



(PAG 4-60)



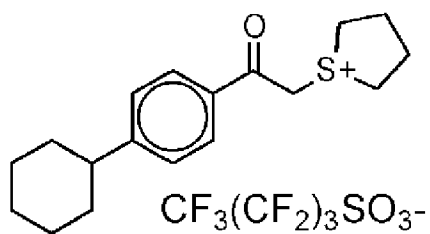
(PAG 4-61)



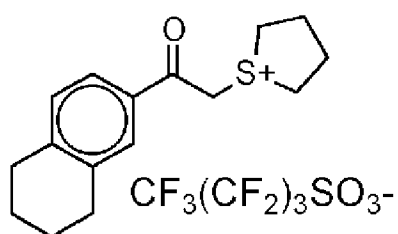
(PAG 4-62)

[0140]

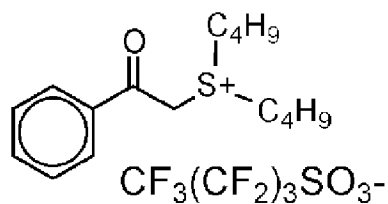
[Formula 52]



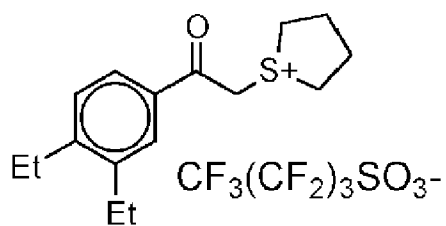
(PAG 4-63)



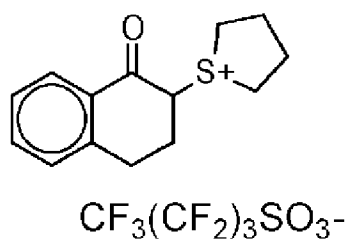
(PAG 4-64)



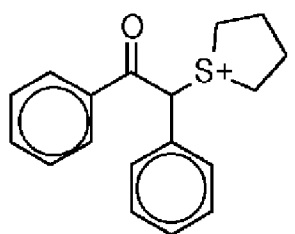
(PAG 4-65)



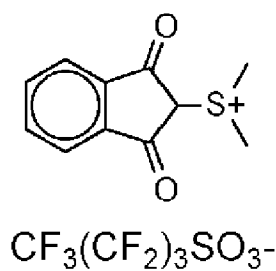
(PAG 4-66)



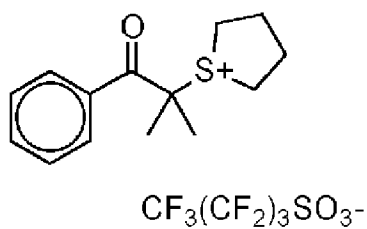
(PAG 4-67)



(PAG 4-68)



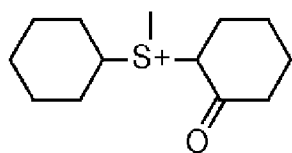
(PAG 4-69)



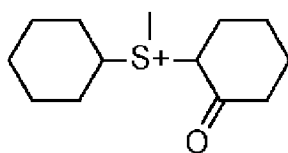
(PAG 4-70)

[0141]

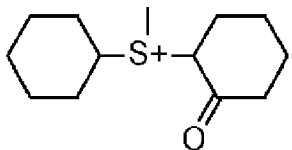
[Formula 53]



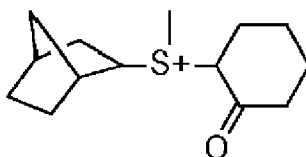
CF_3SO_3^-
(PAG 4-71)



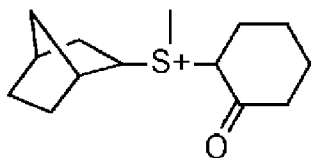
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-72)



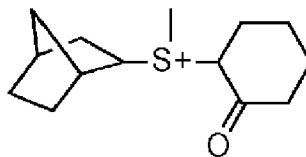
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-73)



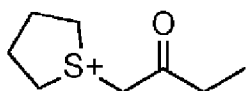
CF_3SO_3^-
(PAG 4-74)



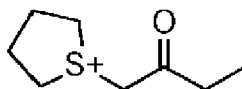
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-75)



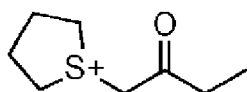
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-76)



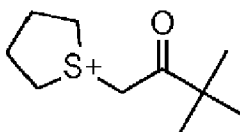
CF_3SO_3^-
(PAG 4-77)



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-78)



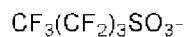
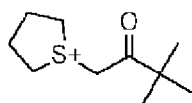
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-79)



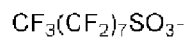
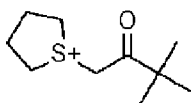
CF_3SO_3^-
(PAG 4-80)

[0142]

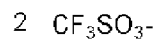
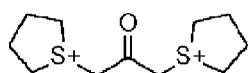
[Formula 54]



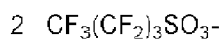
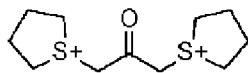
(PAG 4-81)



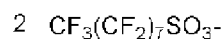
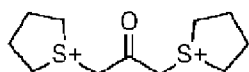
(PAG 4-82)



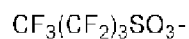
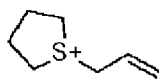
(PAG 4-83)



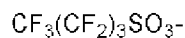
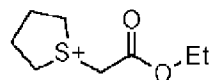
(PAG 4-84)



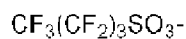
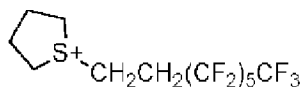
(PAG 4-85)



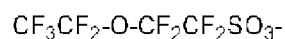
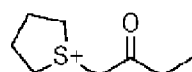
(PAG 4-86)



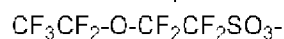
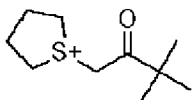
(PAG 4-87)



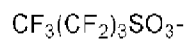
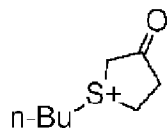
(PAG 4-88)



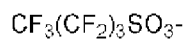
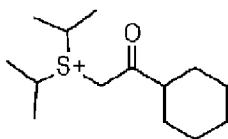
(PAG 4-89)



(PAG 4-90)



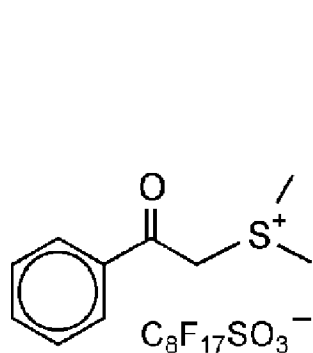
(PAG 4-91)



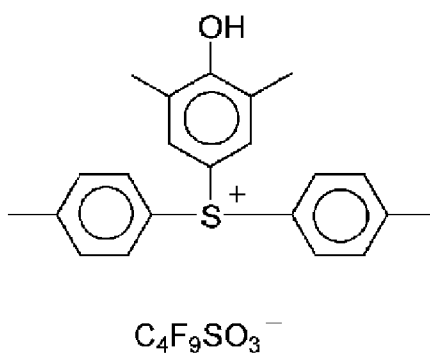
(PAG 4-92)

[0143]

[Formula 55]



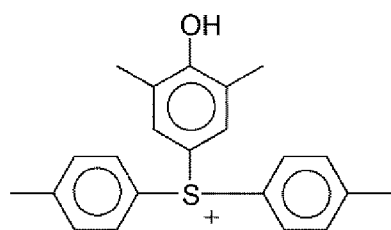
(PAG4-93)



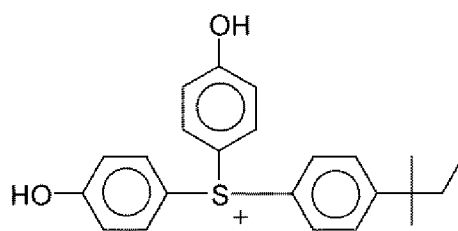
(PAG4-94)

[0144]

[Formula 56]



(PAG4-95)



(PAG4-96)

[0145]

In the above, Ph expresses a phenyl group.

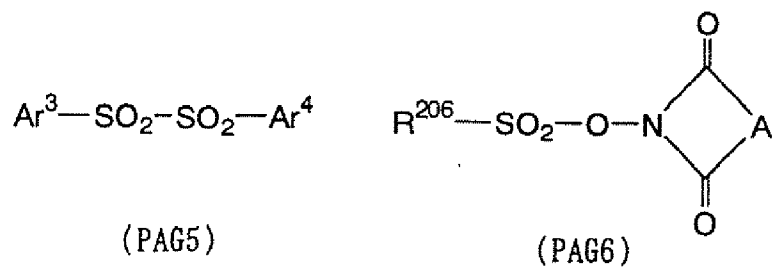
A general formula (PAG3) and the above-mentioned onium salt shown by (PAG4) are publicly known, for example, can be compounded by the method of a statement to U.S. Pat. No. 2,807,648 and said 4,247,473 No., JP,53-101,331,A, etc.

[0146]

(3) An imino sulfonate derivative expressed with a disulfon derivative or a general formula (PAG6) expressed with a following general formula (PAG5).

[0147]

[Formula 57]



[0148]

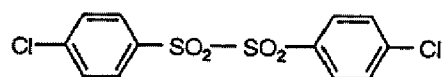
Ar^3 and Ar^4 show respectively the aryl group which is not replaced [substitution or] independently among a formula. R^{206} shows the alkyl group which is not replaced [substitution or] and an aryl group. A shows the alkylene group which is not replaced [substitution or], an alkenylene group, and an allylene group.

[0149]

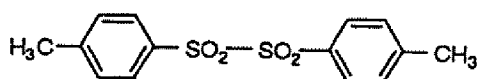
Although the compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

[0150]

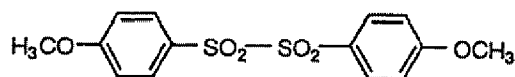
[Formula 58]



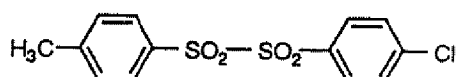
(PAG5-1)



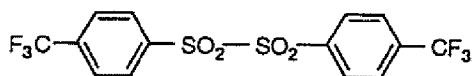
(PAG5-2)



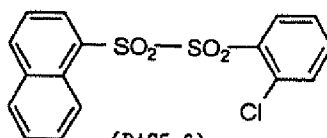
(PAG5-3)



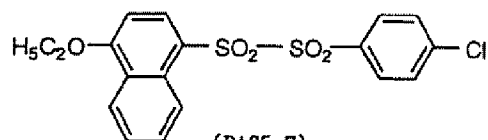
(PAG5-4)



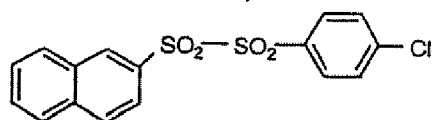
(PAG5-5)



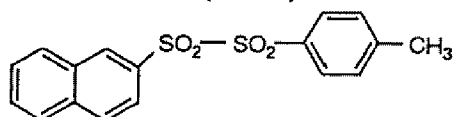
(PAG5-6)



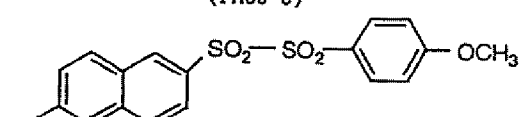
(PAG5-7)



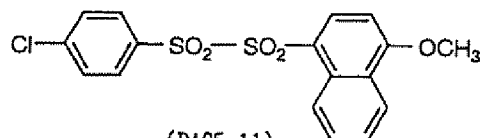
(PAG5-8)



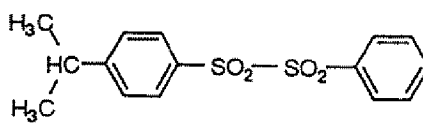
(PAG5-9)



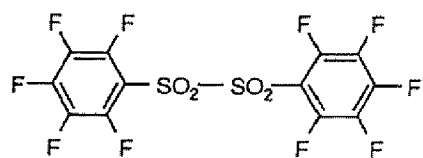
(PAG5-10)



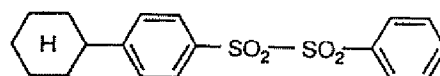
(PAG5-11)



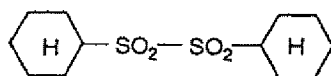
(PAG5-12)



(PAG5-13)



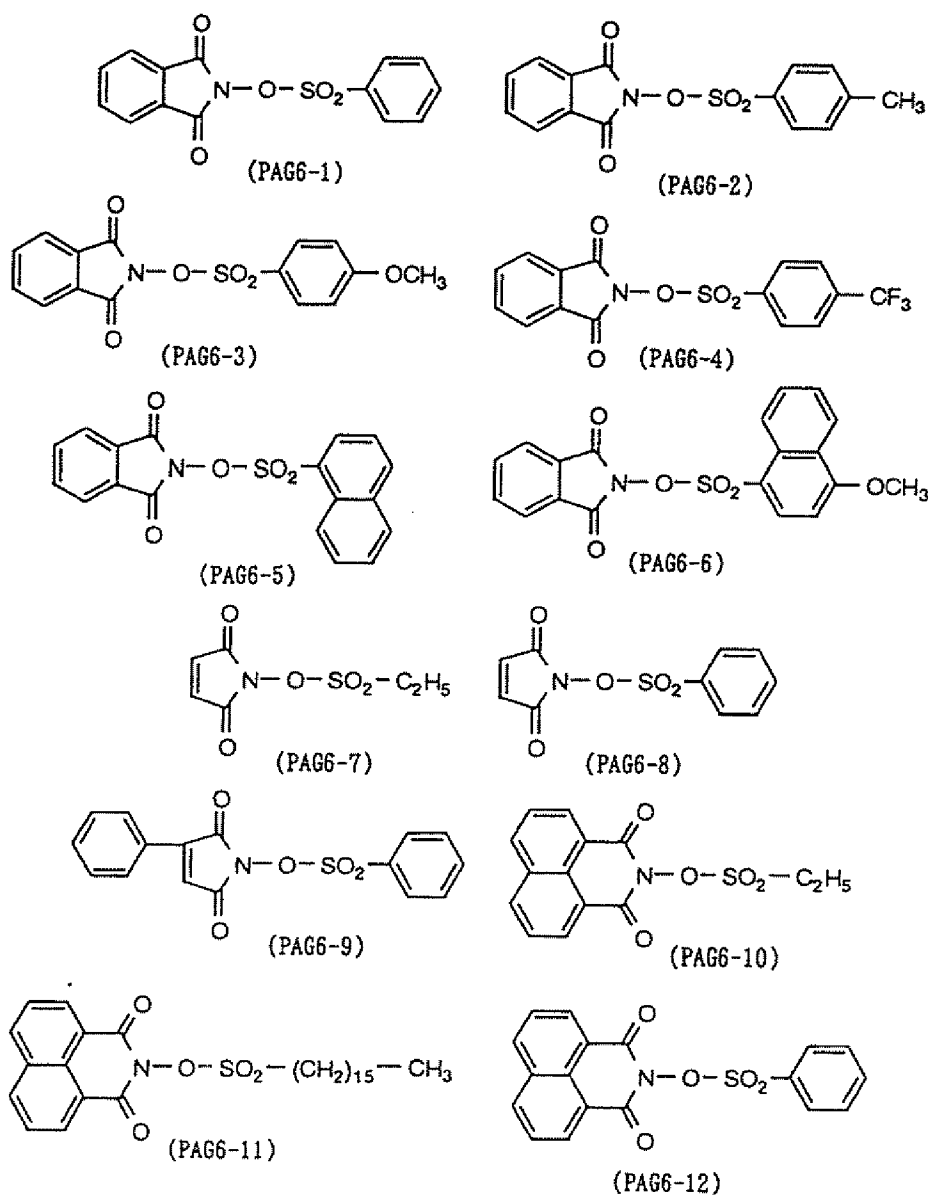
(PAG5-14)



(PAG5-15)

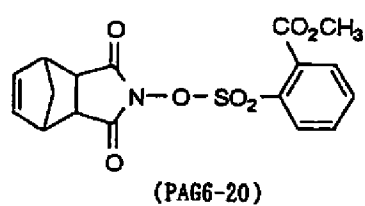
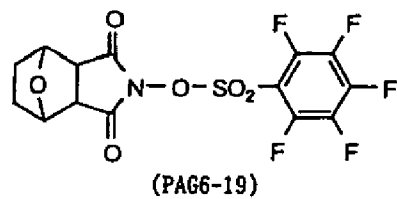
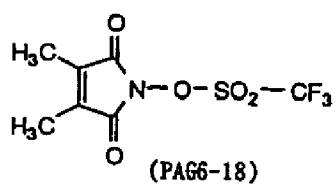
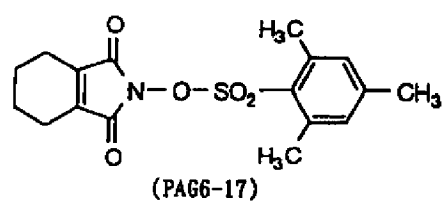
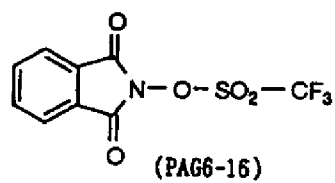
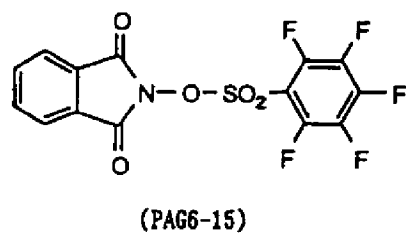
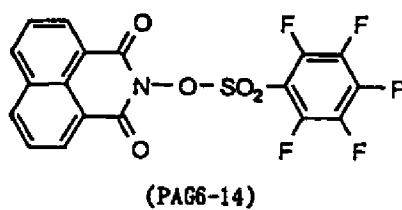
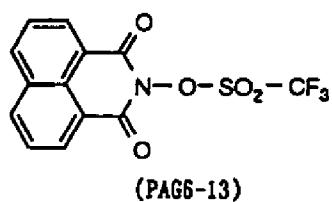
[0151]

[Formula 59]



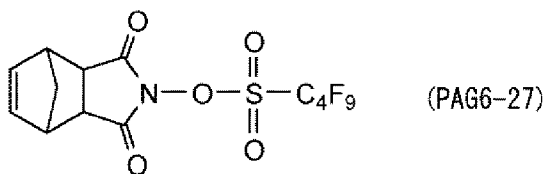
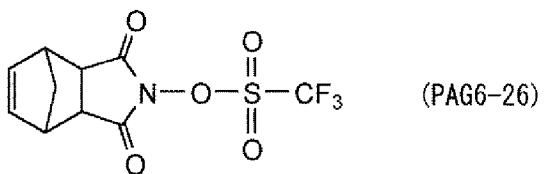
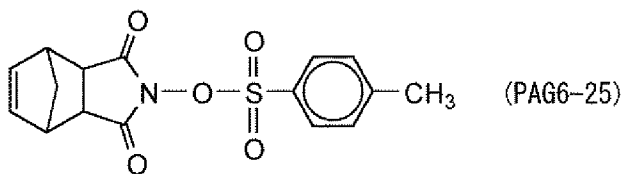
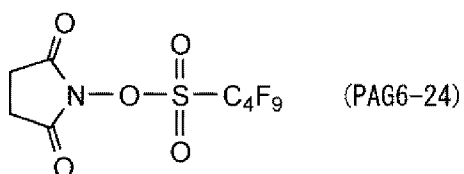
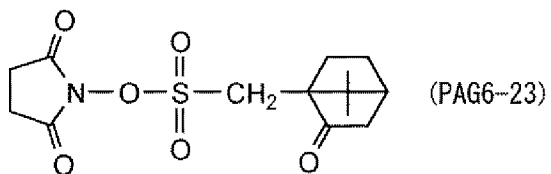
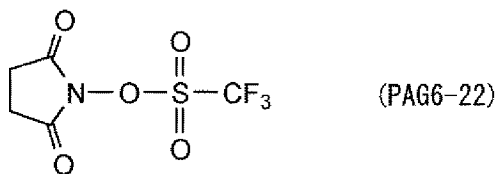
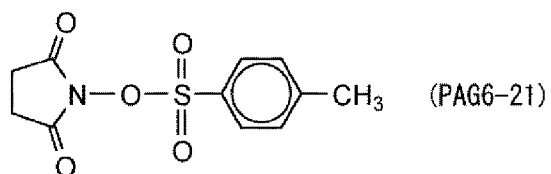
[0152]

[Formula 60]



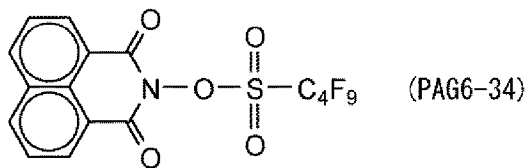
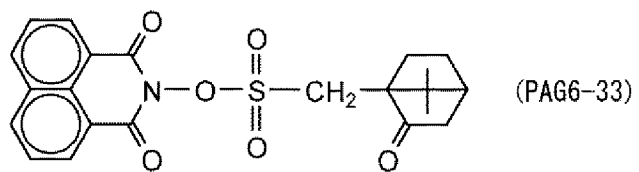
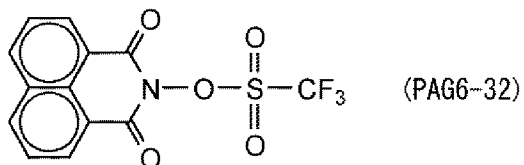
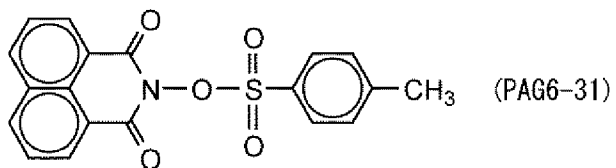
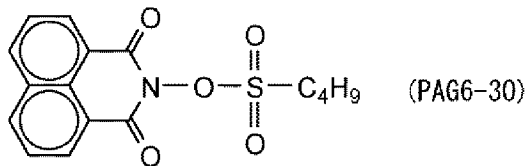
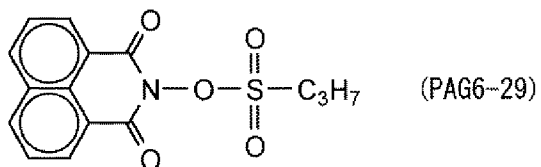
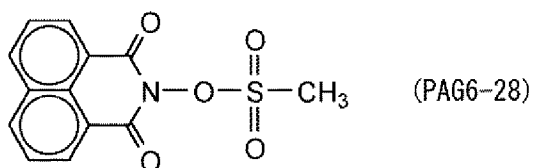
[0153]

[Formula 61]



[0154]

[Formula 62]

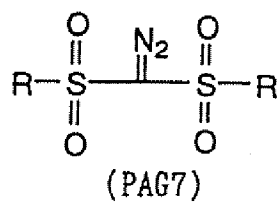


[0155]

(4) The diazodisulfon derivative expressed with a following general formula (PAG7).

[0156]

[Formula 63]

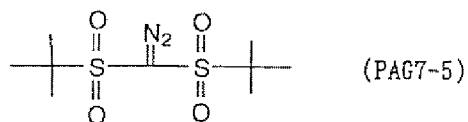
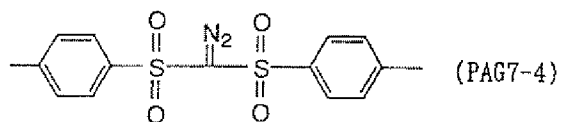
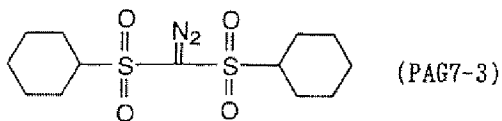
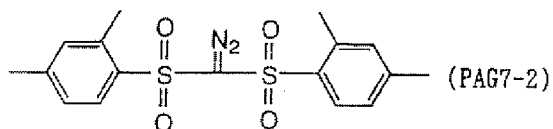
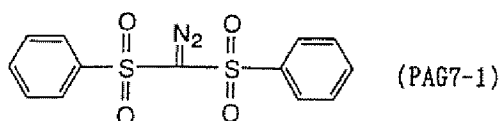


[0157]

R expresses here a straight chain, branching, an annular alkyl group, or an aryl group that may be replaced. Although a compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

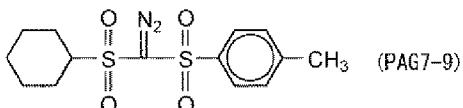
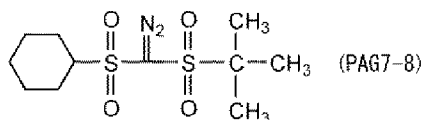
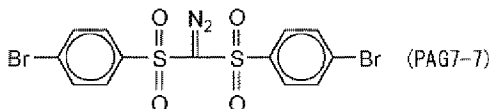
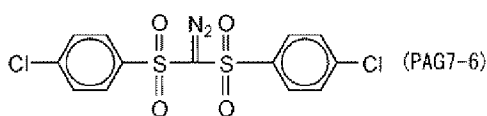
[0158]

[Formula 64]



[0159]

[Formula 65]



[0160]

the addition of these photo-oxide generating agents is usually used in the range of 0.01 – 30 mass % on the basis of the solid content in a constituent — desirable — 0.3 to 20 mass % — it is used in the range of 0.5 – 10 mass % still more preferably.

There is a tendency they to become the tendency for sensitivity to become low if there are few additions of a photo-oxide generating agent than 0.001 mass %, and for the optical absorption of resist to become high too much, and for aggravation of a profile and a process (especially bake) margin to become narrow if there are more additions than 30 mass %.

In this invention, a compound which decomposes by the exposure of active light or radiation, and generates sulfonic acid is preferred.

[0161]

[4]Other additive agents

A positive resist composition of this invention can be made to contain a compound etc. which promote solubility over a surface-active agent, an organic base nature compound, an acidolysis nature lysis inhibition compound, a color, a plasticizer, a photosensitizer, and a developing solution further if needed.

[0162]

(a) Surface-active agent

a positive resist composition of this invention — a surface-active agent — a fluorine system and/or a silicon system surface-active agent are contained preferably.

As for a positive resist composition of this invention, it is preferred to contain either of the surface-active agents containing both a fluorochemical surfactant, a silicon system surface-active agent and a fluorine atom, and a silicon atom or two sorts or more.

When a positive resist composition of this invention contains the above-mentioned acidolysis nature resin and the above-mentioned surface-active agent, especially when line width of a pattern is much more thin, it is effective, and a developing defect is improved further.

[0163]

As these fluorine systems and/or a silicon system surface-active agent, for example JP,62-36663,A, JP,61-226746,A, JP,61-226745,A, JP,62-170950,A, JP,63-34540,A, JP,7-230165,A, JP,8-62834,A, JP,9-54432,A, JP,9-5988,A, JP,2002-277862,A, a U.S. Pat. No. 5405720 specification, The No. 5360692 specification, the No. 5529881 specification, the No. 5296330 specification, the No. 5436098 specification and the No. 5576143 specification — said — The No. 5294511 specification and a surface-active agent given [the] in the No. 5824451 specification can be mentioned, and a surface-active agent of the following marketing can also be used as it is.

As a fluorine system and/or a silicon system surface-active agent of marketing which can be used, For example, EFUTOPPUF301, EF303, (made in new Akita Chemicals), Fluorad FC430, 431 (made by Sumitomo 3M), the megger fuck F171, F173, F176, F189, R08 (made by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), A fluorochemical surfactant or silicon system surface-active agents, such as the Sir chlorofluocarbon S-382, SCs 101, 102, 103, 104, 105, and 106 (made by Asahi Glass Co., Ltd.), and Troysol S-366 (made in Troy Chemical), can be mentioned. Polysiloxane polymer KP-341 (made by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) can be used as a silicon system surface-active agent.

[0164]

As a fluorine system and/or a silicon system surface-active agent, Besides a publicly known thing as shown above, A surface-active agent using a polymer which has the fluoro aliphatic group drawn from a fluoro aliphatic compound manufactured by the telomerization method (called the telomer process) or the co-oligomerization method (called the oligomer method) can be used. A fluoro aliphatic compound is compoundable by a method indicated to JP,2002-90991,A.

As a polymer which has a fluoro aliphatic group, a copolymer with a monomer, acrylate (poly (oxyalkylene)), and/or (poly (oxyalkylene)) methacrylate which have a fluoro aliphatic group is preferred, Block copolymerization also of what is distributed irregularly may be carried out. As a poly (oxyalkylene) group, A poly (oxyethylene) group, a poly (oxypropylene) group, a poly (oxybutylene) basis, etc. are mentioned, A unit which has the alkylene of different chain length in the same chain length, such as poly (block coupling frame of oxyethylene, oxypropylene, and oxyethylene) and a poly (block coupling frame of oxyethylene and oxypropylene) basis, may be sufficient. A copolymer of a monomer and acrylate (poly (oxyalkylene)) (or methacrylate) which have a fluoro aliphatic group not only in a copolymer 2 yuan, A monomer which has two or more sorts of different fluoro aliphatic groups, and a copolymer of three or more element systems which carried out copolymerization of two or more sorts of different acrylate (poly (oxyalkylene)) (or methacrylate) etc. simultaneously may be sufficient.

For example, the megger fuck F178, F-470, F-473, F-475, F-476, and F-472 (made by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) can be mentioned as a commercial fluorine system and/or a silicon system surface-active agent. A copolymer of acrylate (or methacrylate) and acrylate (poly (oxyalkylene)) (or methacrylate) which have C_6F_{13} group, A copolymer of acrylate (or methacrylate), acrylate (poly (oxyethylene)) (or methacrylate), and acrylate (poly (oxypropylene)) (or methacrylate) which have C_6F_{13} group, A copolymer of acrylate (or methacrylate) and acrylate (poly (oxyalkylene)) (or methacrylate) which have C_8F_{17} group, A copolymer etc. of acrylate (or methacrylate), acrylate (poly (oxyethylene)) (or methacrylate), and acrylate (poly (oxypropylene)) (or methacrylate) which have C_8F_{17} group can be mentioned.

[0165]

the amount of surface-active agent used receives the positive resist composition whole quantity (except for a solvent) -- desirable -- 0.0001 to 2 mass % -- more -- desirable -- 0.001 to 1 mass % -- they are 0.01 mass % - 1 mass % especially preferably.

[0166]

As a surface-active agent which can be used besides the above, Specifically Polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene stearylether, Polyoxyethylene alkyl ether, such as polyoxyethylene cetyl ether and polyoxyethylene oleylether. Polyoxyethylene alkyl aryl ether, such as polyoxyethylene octylphenol ether and polyoxyethylene nonyl phenol ether. Polyoxyethylene polyoxypropylene block copolymer. Sorbitan monolaurate, sorbitan monopalmitate, sorbitan monostearate, Sorbitan fatty acid ester species, such as sorbitan monooleate, sorbitan trioleate, and sorbitan tristearate, Polyoxyethylene sorbitan monolaurate, polyoxyethylene sorbitan monopalmitate, The Nonion system surface-active agents, such as polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, such as polyoxyethylenesorbitan monostearate, polyoxyethylene sorbitan trioleate, and polyoxyethylene sorbitan tristearate, etc. can be mentioned.

[0167]

(b) Organic base nature compound

As for a positive resist composition of this invention, it is preferred to contain an organic base nature compound. As a desirable organic base nature compound, it is a compound whose basicity is stronger than phenol. A nitrogen-containing basic compound is especially preferred, for example, structure expressed with following (A) - (E) is mentioned.

[0168]

[Formula 66]

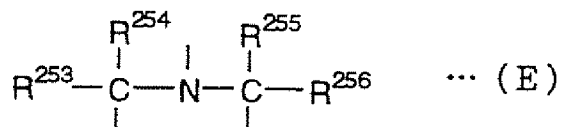
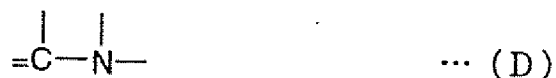
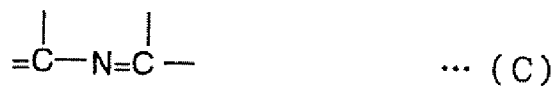


[0169]

Here R^{250} , R^{251} , and R^{252} , Respectively, independently, it is the substitution or the unsubstituted aryl group of a hydrogen atom, the alkyl group of the carbon numbers 1-6, the amino alkyl group of the carbon numbers 1-6, the hydroxyalkyl group of the carbon numbers 1-6, or the carbon numbers 6-20, and it may combine with each other and R^{251} and R^{252} may form a ring here.

[0170]

[Formula 67]



[0171]

(R²⁵³, R²⁵⁴, R²⁵⁵, and R²⁵⁶ show an alkyl group of the carbon numbers 1-6 independently respectively among a formula)

A desirable compound is a nitrogen-containing basic compound which has two or more nitrogen atoms of different chemical environment in a monad, and is a compound which has especially a compound or an alkylamino group including both ring structures containing an amino group and a nitrogen atom which are not replaced [substitution or] preferably. As a desirable example, aminopyridine which is not replaced [guanidine which is not replaced / substitution or /, substitution, or], Aminopyrrolidine which is not replaced [amino alkyl pyridine which is not replaced / substitution or / substitution or], inda which is not replaced [substitution or] — a pyrazole which is not replaced [sol, substitution, or]. Pyrimidine which is not replaced [pyrazine which is not replaced / substitution or /, substitution or], Amino alkyl morpholine etc. which is not replaced [amino morpholine which is not replaced / a piperazine which is not replaced / pyrroline which is not replaced / imidazoline which is not replaced / a pudding which is not replaced / substitution or /, substitution, or /, substitution, or /, substitution, or /, substitution, or /, substitution, or /, substitution, or /, substitution, or /] are mentioned. Desirable substituents are an amino group, an amino alkyl group, an alkylamino group, an amino aryl group, an arylamino group, an alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, an acyloxy group, an aryl group, an aryloxy group, a nitro group, a hydroxyl group, and a cyano group.

[0172]

As a desirable example of a nitrogen-containing basic compound, guanidine, 1,1-dimethylguanidine, 1,1,3,3, -tetramethyl guanidine, 2-aminopyridine, 3-aminopyridine, 4-aminopyridine, 2-dimethylamino pyridine, 4-dimethylaminopyridine, 2-diethylamino pyridine, 2-(aminomethyl) pyridine, 2-amino-3-methylpyridine, 2-amino-4-methylpyridine, 2-amino-5-methylpyridine, 2-amino-6-methylpyridine, 3-aminoethyl pyridine, 4-aminoethyl pyridine, 3-aminopyrrolidine, A piperazine, N-(2-aminoethyl) piperazine, N-(2-aminoethyl) piperidine, 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 4-piperidino piperidine, 2-imino piperidine, 1-(2-aminoethyl) pyrrolidine, a pyrazole, 3-amino-5-methyl pyrazole, a 5-amino-3-methyl-1-p-tolyl

pyrazole, Pyrazine, 2-(aminomethyl)-5-methyl pyrazine, pyrimidine, 2,4-diaminopyrimidine, 4,6-dihydroxypyrimidine, 2-pyrazoline, 3-pyrazoline, N-amino morpholine, N-(2-aminoethyl) morpholine, 1, 5-diazabicyclo [4.3.0]Non-5-ene, 1, 8-diazabicyclo [5.4.0]Undec-7-ene, 1, 4-diazabicyclo [2.2.2]Octane, 2,4,5-triphenylimidazole, N-methylmorpholine, The 3rd class morpholine derivatives, such as N-ethylmorpholine, N-hydroxyethyl morpholine, N-benzylmorpholine, and cyclohexyl morpholino ethyl thiourea (CHMETU), and hindered amine (for example, this gazette) given in JP,11-52575,A Although a thing of a statement, etc. are mentioned to [0005], it is not limited to this.

[0173]

Especially a desirable example is 1 and 5-diazabicyclo. [4.3.0]Non-5-ene, 1, 8-diazabicyclo [5.4.0]Undec-7-ene, 1, 4-diazabicyclo [2.2.2]Octane, 4-dimethylaminopyridine, hexamethylenetetramine, 4,4-dimethylimidazoline, pyrrole, pyrazoles, imidazole derivatives, The 3rd class morpholines, such as pyridazines, pyrimidines, and CHMETU. Hindered amine, such as bis(1,2,2,6,6-pentamethyl 4-piperidyl)SEBAGETO. N,N-dihydroxy ethylaniline, N,N-dibutylaniline, trioctylamine, triphenylimidazole, antipyrin, 2,6-diisopropylaniline, etc. can be mentioned.

1, 5-diazabicyclo especially [4.3.0]Non-5-ene, 1, 8-diazabicyclo [5.4.0]Undec-7-ene, 1, 4-diazabicyclo [2.2.2]Octane, 4-dimethylaminopyridine, hexamethylenetetramine, CHMETU, bis(1,2,2,6,6-pentamethyl 4-piperidyl)SEBAGETO, N,N-dihydroxy ethylaniline, N,N-dibutylaniline, trioctylamine, triphenylimidazole, antipyrin, and 2,6-diisopropylaniline are preferred.

[0174]

These nitrogen-containing basic compounds are independent, or are combined two or more sorts and used. the amount of nitrogen-containing basic compound used receives solid content of all the constituents of a resist composition of this invention — usually — 0.001 to 10 mass % — it is 0.01 to 5 mass % preferably. An effect of addition of the above-mentioned nitrogen-containing basic compound is not acquired by less than 0.001 mass %. On the other hand, when 10 mass % is exceeded, there is a tendency for the development nature of a fall of sensitivity or a non-exposed area to get worse.

[0175]

[5]Solvent

A positive resist composition of this invention is melted in a solvent which dissolves each above-mentioned ingredient, and is applied on a base material. As a solvent used here, ethylene dichloride, cyclohexanone, Cyclopentanone, 2-heptanone, gamma-butyrolactone, methyl ethyl ketone, Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, 2-methoxy ethyl acetate, ethylene glycol monoethyl ether acetate, Propylene glycol monomethyl ether (PGME), propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA), Ethylene carbonate, toluene, ethyl acetate, butyl acetate, methyl lactate, Ethyl lactate, methoxy methyl propionate, and ethoxyethyl propionate, methyl pyruvate, ethyl pyruvate, pyruvic acid propyl, N.N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, N-methyl pyrrolidone, a tetrahydrofuran, etc. are preferred — these solvents — it is used, independent or mixing.

[0176]

Also in the above, as a desirable solvent, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, 2-heptanone, gamma-butyrolactone, ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether acetate, Propylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monoethyl ether, Ethylene

carbonate, butyl acetate, methyl lactate, ethyl lactate, methoxy methyl propionate, and ethoxyethyl propionate, N-methyl pyrrolidone, and a tetrahydrofuran can be mentioned.

[0177]

Each ingredient is dissolved in a solvent, it is preferred as concentration of total solids that it is three to 25 mass %, it is more preferred that it is five to 22 mass %, and, as for a resist composition prepared, it is still more preferred that it is seven to 20 mass %.

[0178]

Such a positive resist composition of this invention is applied on a substrate, and forms a thin film. As for thickness of this coat, 0.2–1.2 micrometers is preferred.

As a substrate which can be used, the usual BareSi board, an SOG board, or a substrate that has an inorganic antireflection film of a statement next can be mentioned.

Commercial inorganic matter or an organic antireflection film can be used as occasion demands.

[0179]

As an antireflection film, inorganic film types, such as titanium, a titanium dioxide, titanium nitride, chrome oxide, carbon, and alpha-silicon, and an organic layer type which consists of an extinction agent and a polymeric material can use. The former needs equipment of a vacuum evaporator, a CVD system, a sputtering system, etc. for film formation. As an organic antireflection film, for example A condensation product of a diphenylamine derivative given in JP,7-69611,B, and formaldehyde denaturation melamine resin, What consists of alkalis soluble resin and an extinction agent, a maleic anhydride copolymer given in a U.S. Pat. No. 5294680 item, and a reactant of a diamine type extinction agent, A thing containing a resin binder given in JP,6-118631,A, and a methylolmelamine system heat cross linking agent, An acrylic resin type antireflection film which has a carboxylic acid group, an epoxy group, and an extinction group given in JP,6-118656,A in the same intramolecular, What consists of methylolmelamine and a benzophenone series extinction agent given in JP,8-87115,A, a thing which added a low molecule extinction agent to polyvinyl alcohol resin given in JP,8-179509,A, etc. are mentioned.

DUV30 series by brewer Saiensu-Sha, DUV-40 series, ARC25, AC-2 made from SHIPURE, AC-3, AR19, and AR20 grade can also be used as an organic antireflection film.

[0180]

On a substrate (example: silicon / diacid-ized silicon covering) which is used for manufacture of a precision integrated circuit device, the above-mentioned resist liquid (on a substrate which was able to provide the above-mentioned antireflection film as occasion demands), A good resist pattern can be obtained by exposing through a predetermined mask after spreading with suitable coating methods, such as a spinner and a coating machine, and developing negatives by performing bake. As exposing light, it is light with a wavelength of 150 nm – 250 nm preferably here. Specifically, a KrF excimer laser (248 nm), an ArF excimer laser (193 nm), F₂ excimer laser (157 nm), X-rays, an electron beam, etc. are mentioned.

[0181]

As a developing solution, sodium hydroxide, a potassium hydrate, sodium carbonate, Inorganic alkali, such as a sodium silicate, metasilicic acid sodium, and an ammonia solution. Primary amines, such as ethylamine and n-propylamine, diethylamine, Tertiary amines, such as secondary amines, such as di-n-butylamine, triethylamine, and methyldiethylamine. Alcohol amines, such as dimethylethanolamine and triethanolamine.

Alkaline aqueous solutions (usually 0.1 to 10 mass %), such as cyclic amines, such as quarternary ammonium salt, such as tetramethylammonium hydroxide and tetraethylammoniumhydroxide, pyrrole, and PIHERIJIN, can be used.

Alcohols and a surface-active agent can also be used for the above-mentioned alkaline aqueous solution, carrying out adequate amount addition.

[0182]

[Example]

Hereafter, although an example explains this invention still more concretely, this invention is not limited to the following examples.

As long as there is no notice in particular, a ratio and % as used in the following synthetic examples mean mass-ratio and mass %.

[0183]

Composition of synthetic example (1) resin (A-1-1)

2-adamanthyl 2-propylacrylate, 3,5-dihydroxy-1-adamanthyl acrylate, Norbornane lactone acrylate was taught at a rate of 40/20/40, it dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate / propylene-glycol-monomethyl-ether =60/40, and the solution 450g of 22% of solids concentration was prepared. this solution -- the Wako Pure Chem make V-601 -- 1-mol% -- in addition, this was dropped at the mixed solution 50g of propylene-glycol-monomethyl-ether acetate / propylene-glycol-monomethyl-ether =60/40 heated at 80 ** over 6 hours under a nitrogen atmosphere. Reaction mixture was stirred after the end of dropping for 2 hours. Reaction mixture was cooled to the room temperature after ending reaction, crystallization and the white powder which deposited were separated to the mixed solvent 5L of hexane/ethyl acetate =7/3, and resin (A-1-1) which is an object was collected. There was a/b/c=40/21 39 polymer composition ratio (mole ratio) for which it asked from ¹³CNMR. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 9200, and the degree of dispersion was 1.9. It is based on DSC (differential scanning calorimeter). As a result of measuring, the glass transition point of resin (A-1-1) was 130 **.

[0184]

Composition of synthetic example (2) resin (A-1-2)

10 g of resin (A-1-1) was stirred and dissolved in tetrahydrofuran 100mL, and heptane 90mL was supplied. After settling after an injection for 1 hour, the white powder which deposited ***** which sank the upper layer in abandonment and the bottom was separated, and resin (A-1-2) which is an object was collected. There was a/b/c=39/21 40 polymer composition ratio (mole ratio) for which it asked from ¹³CNMR. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 10370, and the degree of dispersion was 1.7. As a result of performing DSC measurement, the glass transition point of resin (A-1-2) was 152 **.

[0185]

Composition of synthetic example (3) resin (A-2-1)

It polymerized by the same method as a synthetic example (1), solvent fractionation was further performed for the resin (A-2) obtained by compounding resin (A-2) by the same method as a synthetic example (2), and resin (A-2-1) which is an object was obtained.

There was a/b/c=38/21 41 polymer composition ratio (mole ratio) for which it asked from $^{13}\text{CNMR}$. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 11130, and the degree of dispersion was 1.7. As a result of performing DSC measurement, the glass transition point of resin (A-2-1) was 146 **.

[0186]

Composition of synthetic example (4) resin (A-3-1)

It polymerized by the same method as a synthetic example (1), solvent fractionation was further performed for the resin (A-3) obtained by compounding resin (A-3) by the same method as a synthetic example (2), and resin (A-3-1) which is an object was obtained.

There was a/b/c=42/21 37 polymer composition ratio (mole ratio) for which it asked from $^{13}\text{CNMR}$. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 12080, and the degree of dispersion was 1.6. As a result of performing DSC measurement, the glass transition point of resin (A-3-1) was 142 **.

[0187]

Composition of synthetic example (5) resin (A-4-1)

It polymerized by the same method as a synthetic example (1), solvent fractionation was further performed for the resin (A-4) obtained by compounding resin (A-4) by the same method as a synthetic example (2), and resin (A-4-1) which is an object was obtained.

There was a/b/c=38/22 40 polymer composition ratio (mole ratio) for which it asked from $^{13}\text{CNMR}$. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 10740, and the degree of dispersion was 1.7. As a result of performing DSC measurement, the glass transition point of resin (A-4-1) was 127 **.

[0188]

Composition of synthetic example (6) resin (A-5-1)

It polymerized by the same method as a synthetic example (1), solvent fractionation was further performed for the resin (A-5) obtained by compounding resin (A-5) by the same method as a synthetic example (2), and resin (A-5-1) which is an object was obtained.

There was a/b/c=42/21 37 polymer composition ratio (mole ratio) for which it asked from $^{13}\text{CNMR}$. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 10210, and the degree of dispersion was 1.7. As a result of performing DSC measurement, the glass transition point of resin (A-5-1) was 124 **.

[0189]

Composition of synthetic example (7) resin (A-6-1)

It polymerized by the same method as a synthetic example (1), solvent fractionation was further performed for the resin (A-6) obtained by compounding resin (A-6) by the same method as a synthetic example (2), and resin (A-6-1) which is an object was obtained.

There was a/b/c=38/29 23 polymer composition ratio (mole ratio) for which it asked from $^{13}\text{CNMR}$. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 11990, and the degree of dispersion was 1.6. As a result of performing DSC measurement, the glass transition point of resin (A-6-1) was 141 **.

[0190]

Composition of synthetic example (8) resin (A-7-1)

It polymerized by the same method as a synthetic example (1), solvent fractionation was further performed for the resin (A-7) obtained by compounding resin (A-7) by the same method as a synthetic example (2), and resin (A-7-1) which is an object was obtained.

There was a/b/c/d=31/20/39-ten polymer composition ratio (mole ratio) for which it asked from $^{13}\text{CNMR}$. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 11340, and the degree of dispersion was 1.7. As a result of performing DSC measurement, the glass transition point of resin (A-7-1) was 155 **.

[0191]

Composition of synthetic example (9) resin (A-8-1)

It polymerized by the same method as a synthetic example (1), solvent fractionation was further performed for the resin (A-8) obtained by compounding resin (A-8) by the same method as a synthetic example (2), and resin (A-8-1) which is an object was obtained.

There was a/b/c=44/21 35 polymer composition ratio (mole ratio) for which it asked from $^{13}\text{CNMR}$. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 10890, and the degree of dispersion was 1.8. As a result of performing DSC measurement, the glass transition point of resin (A-8-1) was 136 **.

[0192]

Composition of synthetic example (10) resin (A-9-1)

It polymerized by the same method as a synthetic example (1), solvent fractionation was further performed for the resin (A-9) obtained by compounding resin (A-9) by the same method as a synthetic example (2), and resin (A-9-1) which is an object was obtained.

There was a/b/c=41/21 38 polymer composition ratio (mole ratio) for which it asked from $^{13}\text{CNMR}$. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 10730, and the degree of dispersion was 1.9. As a result of performing DSC measurement, the glass transition point of resin (A-9-1) was 153 **.

[0193]

Composition of synthetic example (11) resin (A-10-1)

It polymerized by the same method as a synthetic example (1), solvent fractionation was further performed for the resin (A-10) obtained by compounding resin (A-10) by the same method as a synthetic example (2), and resin (A-10-1) which is an object was obtained.

There was a/b/c=41/21 38 polymer composition ratio (mole ratio) for which it asked from $^{13}\text{CNMR}$. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 11070, and the degree of dispersion was 1.8. As a result of performing DSC measurement, the glass transition point of resin (A-10-1) was 145 **.

[0194]

Composition of synthetic example (12) resin (B-1-1)

2-ethyl-2-adamantyl methacrylate, 3-hydroxy-1-adamantyl acrylate, Norbornane lactone acrylate was taught at a rate of 40/25/35, it dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate /

propylene-glycol-monomethyl-ether =60/40, and the solution 450g of 22% of solids concentration was prepared. this solution -- the Wako Pure Chem make V-601 -- 2-mol% -- in addition, this was dropped at the mixed solution 50g of propylene-glycol-monomethyl-ether acetate / propylene-glycol-monomethyl-ether =70/30 heated at 80 ** over 8 hours under a nitrogen atmosphere. Reaction mixture was stirred after the end of dropping for 1 hour. Reaction mixture was cooled to the room temperature after ending reaction, crystallization and the white powder which deposited were separated to the heptane 5L, and resin (B-1-1) which is an object was collected. There was a/b/c=38/26 36 polymer composition ratio (mole ratio) for which it asked from ¹³CNMR. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 8600, and the degree of dispersion was 2.2. As a result of performing DSC measurement, the glass transition point of resin (B-1-1) was 156 **.

[0195]

Composition of synthetic example (13) resin (B-2-1)

2-adamanthyl 2-propyl methacrylate, 3,5-dihydroxy-1-adamanthyl acrylate, Norbornane lactone acrylate was taught at a rate of 40/20/40, it dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate / propylene-glycol-monomethyl-ether =70/30, and the solution 450g of 22% of solids concentration was prepared. this solution -- the Wako Pure Chem make V-601 -- 4-mol% -- in addition, this was dropped at the mixed solution 50g of propylene-glycol-monomethyl-ether acetate / propylene-glycol-monomethyl-ether =60/40 heated at 80 ** over 6 hours under a nitrogen atmosphere. Reaction mixture was stirred after the end of dropping for 2 hours. Reaction mixture was cooled to the room temperature after ending reaction, crystallization and the white powder which deposited were separated to the mixed solvent 5L of hexane/ethyl acetate =9/1, and resin (B-2-1) which is an object was collected. There was a/b/c=42/20 38 polymer composition ratio (mole ratio) for which it asked from ¹³CNMR. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 7900, and the degree of dispersion was 2.1. As a result of performing DSC measurement, the glass transition point of resin (B-2-1) was 163 **.

[0196]

Composition of synthetic example (14) resin (B-3-1)

It polymerized by the same method as a synthetic example (13), and resin (B-3-1) which is an object was obtained.

There was a/b/c=41/21 38 polymer composition ratio (mole ratio) for which it asked from ¹³CNMR. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 9100, and the degree of dispersion was 2.2. As a result of performing DSC measurement, the glass transition point of resin (B-3-1) was 153 **.

[0197]

Composition of synthetic example (15) resin (B-4-1)

It polymerized by the same method as a synthetic example (13), and resin (B-4-1) which is an object was obtained.

There was a/b/c=48/22 30 polymer composition ratio (mole ratio) for which it asked from ¹³CNMR. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC

measurement was 8200, and the degree of dispersion was 2.3. As a result of performing DSC measurement, the glass transition point of resin (B-4-1) was 169 **.

[0198]

Composition of synthetic example (16) resin (B-5-1)

It polymerized by the same method as a synthetic example (12), and resin (B-5-1) which is an object was obtained.

There was a/b/c=36/33 31 polymer composition ratio (mole ratio) for which it asked from $^{13}\text{CNMR}$. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 9400, and the degree of dispersion was 2.4. As a result of performing DSC measurement, the glass transition point of resin (B-5-1) was 137 **.

[0199]

Composition of synthetic example (17) resin (B-6-1)

It polymerized by the same method as a synthetic example (12), and resin (B-6-1) which is an object was obtained.

There was a/b/c=41/20 39 polymer composition ratio (mole ratio) for which it asked from $^{13}\text{CNMR}$. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 8900, and the degree of dispersion was 2.2. As a result of performing DSC measurement, the glass transition point of resin (B-6-1) was 150 **.

[0200]

Composition of synthetic example (18) resin (B-7-1)

It polymerized by the same method as a synthetic example (13), and resin (B-7-1) which is an object was obtained.

There was a/b/c=48/23 29 polymer composition ratio (mole ratio) for which it asked from $^{13}\text{CNMR}$. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 9700, and the degree of dispersion was 2.5. As a result of performing DSC measurement, the glass transition point of resin (B-7-1) was 163 **.

[0201]

Composition of synthetic example (19) resin (B-8-1)

It polymerized by the same method as a synthetic example (13), and resin (B-8-1) which is an object was obtained.

There was a/b/c/d=32/19/39-ten polymer composition ratio (mole ratio) for which it asked from $^{13}\text{CNMR}$. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 7500, and the degree of dispersion was 1.9. As a result of performing DSC measurement, the glass transition point of resin (B-8-1) was 161 **.

[0202]

Composition of synthetic example (20) resin (B-9-1)

It polymerized by the same method as a synthetic example (13), and resin (B-9-1) which is an object was obtained.

There was a/b/c/d=20/20/21 39 polymer composition ratio (mole ratio) for which it asked from $^{13}\text{CNMR}$. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC

measurement was 8100, and the degree of dispersion was 2.0. As a result of performing DSC measurement, the glass transition point of resin (B-9-1) was 157 **.

[0203]

Composition of synthetic example (21) resin (B-10-1)

It polymerized by the same method as a synthetic example (13), and resin (B-10-1) which is an object was obtained.

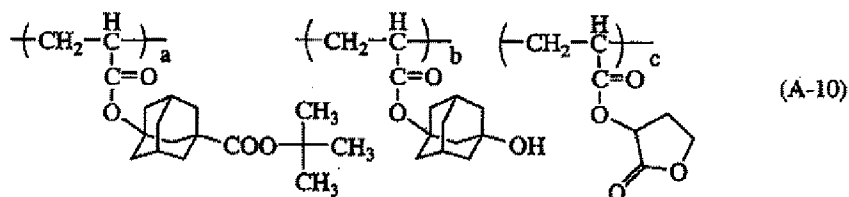
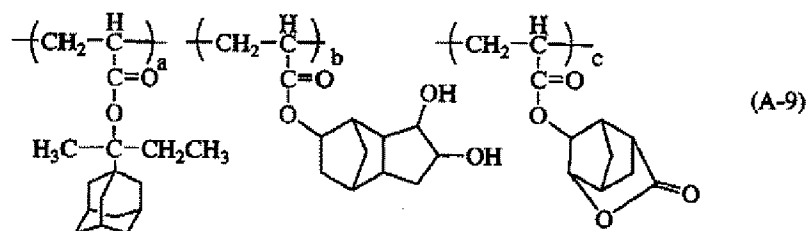
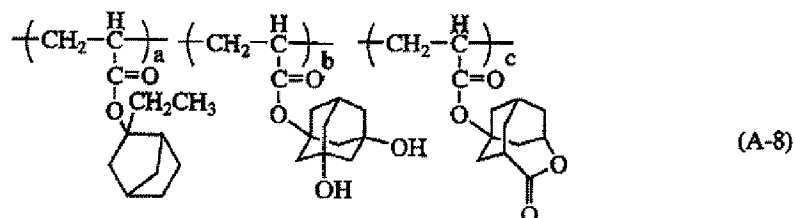
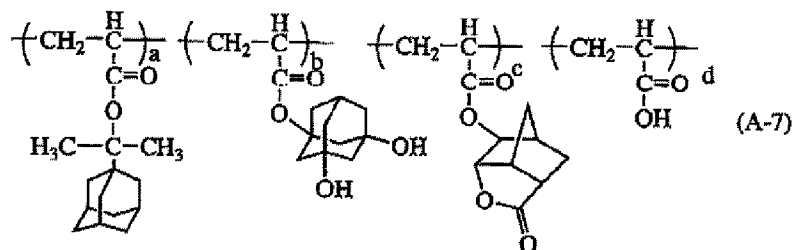
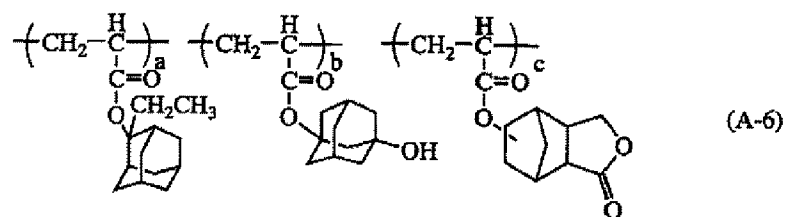
There was a/b/c/d=38/21/36-five polymer composition ratio (mole ratio) for which it asked from ^{13}C NMR. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 8100, and the degree of dispersion was 2.0. As a result of performing DSC measurement, the glass transition point of resin (B-10-1) was 137 **.

[0204]

[Formula 68]

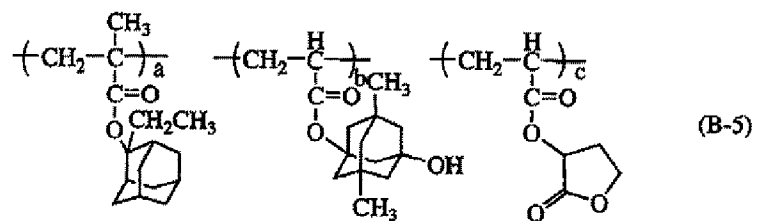
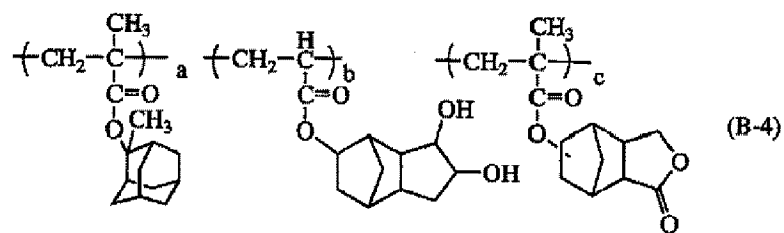
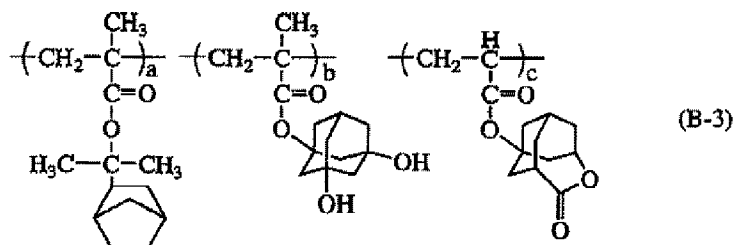
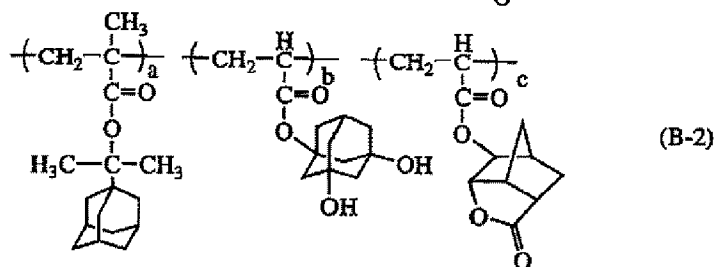
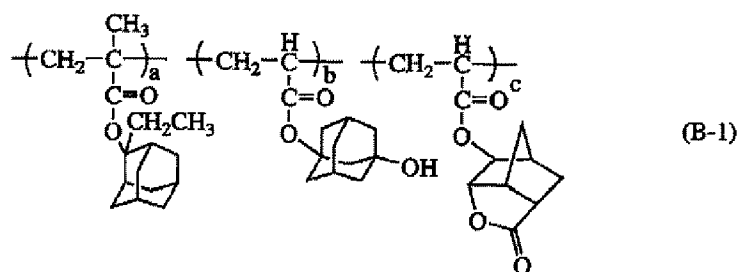
[0205]

[Formula 69]



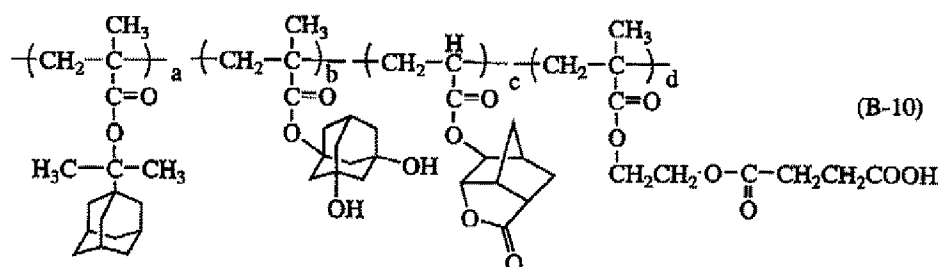
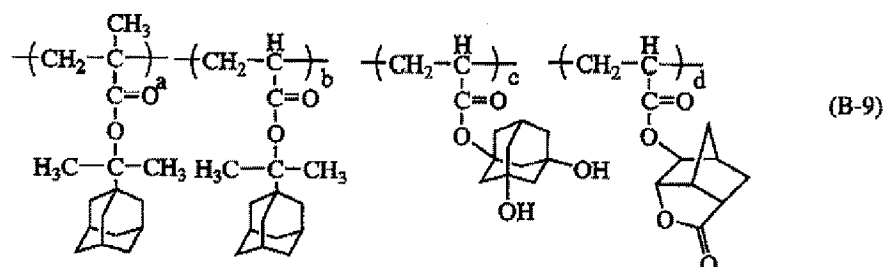
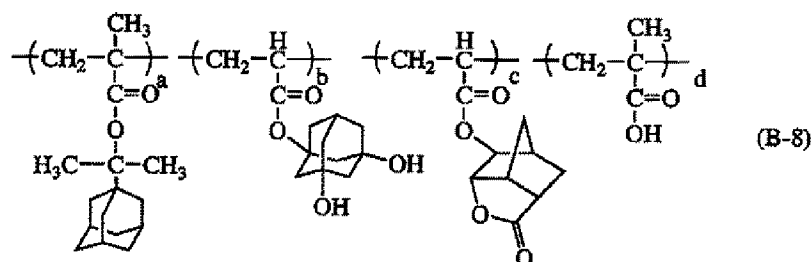
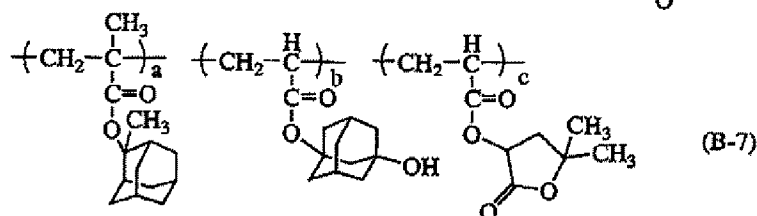
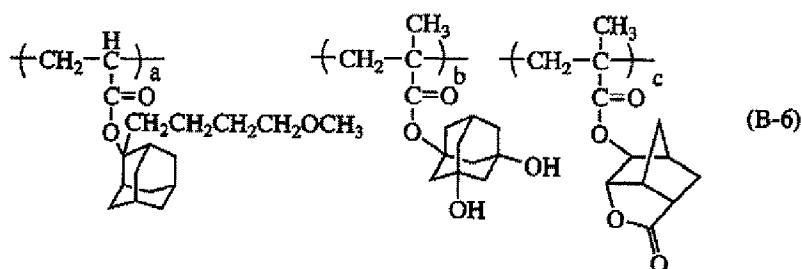
[0206]

[Formula 70]



[0207]

[Formula 71]



[0208]

Examples 1-20 and the comparative examples 1 and 2

(Preparation and evaluation of a positive resist composition constituent)

Resin [as / in Table 1] compounded in the above-mentioned synthetic example (2g),

Photo-oxide generating agent (loadings were shown in Table 1),

Organic base nature compound (4 mg),

It is a surface-active agent (10 mg) by necessity.

It blended, and after dissolving in the solvent shown with becoming solid content 11 mass % in Table 1, it filtered by a 0.1-micrometer microfilter and the positive resist composition of Examples 1-20 and the comparative examples 1 and 2 was prepared. The ratio in the case of two or more use about each ingredient in Table 1 is a mass ratio.

[0209]

[Table 1]

表 1

	樹脂 (A)	樹脂 (B)	混合比率 (質量比)	酸発生剤(PAG)	塩基 化合物	界面 活性剤	溶剤 (質量比)	SB/PEB (°C)
実施例1	1-1	1-1	25/75	4-6=45mg	2	5	S1/S2=60/40	115/115
実施例2	1-2	1-1	40/60	4-36=40mg	2	5	S1/S2=60/40	115/115
実施例3	1-2	2-1	30/70	4-36=40mg	2	5	S1/S4=60/40	115/115
実施例4	2-1	3-1	50/50	4-48=42mg	2	5	S1/S4=60/40	115/115
実施例5	3-1	4-1	20/80	4-36=40mg	2	5	S1/S2=60/40	130/130
実施例6	4-1	5-1	25/75	4-48/4-65=20/35mg	2	5	S1/S2=60/40	125/120
実施例7	5-1	6-1	70/30	4-36/4-63=25/30mg	1/2=1/1	5	S1/S4=60/40	120/120
実施例8	6-1	6-1	35/65	4-52=40mg	1/6=1/1	4	S1/S4=60/40	115/115
実施例9	7-1	1-1	20/80	4-52=40mg	3	3	S4/S3=95/5	115/115
実施例10	7-1	9-1	15/85	4-70=80mg	3	2	S4/S3=95/5	115/115
実施例11	3-1	7-1	60/40	4-48/4-80=20/25mg	4	1	S5/S6=60/40	130/130
実施例12	8-1	7-1	75/25	4-36/4-96=40/2mg	5	5	S1/S4=60/40	130/130
実施例13	9-1	8-1	30/70	4-50/7-3=42/3mg	1/2=1/1	5	S1/S2=60/40	115/115
実施例14	9-1	9-1	15/85	4-36/4-78=41/3mg	5	5	S4/S3=95/5	115/115
実施例15	10-1	7-1	35/65	4-50=45mg	3	5	S1/S2=60/40	135/135
実施例16	8-1	10-1	20/80	4-6=46mg	4/5=1/1	5	S1/S5=60/40	120/120
実施例17	1-2	1-1	85/15	4-36=40mg	2	5	S1/S2=60/40	115/115
実施例18	1-2	1-1	20/80	4-36=40mg	2	5	S1/S2=60/40	115/115
実施例19	3-1	4-1	45/55	4-36=40mg	2	5	S1/S2=60/40	130/130
実施例20	3-1	4-1	90/10	4-36=40mg	2	5	S1/S2=60/40	130/130
比較例1	3-1		100/0	4-36=40mg	2	5	S1/S2=60/40	130/130
比較例2		4-1	0/100	4-36=40mg	2	5	S1/S2=60/40	130/130

[0210]

The sign of each ingredient in Table 1 shows the following.

[Acid generator]

The sign in Table 1 supports the example of the acid generator (PAG) illustrated previously.

[Surface-active agent]

1: Megger fuck F176 (made by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) (fluorine system)

2: Megger fuck R08 (made by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.)

(Fluoride and silicone series)

3: Polysiloxane polymer KP-341 (made by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)

4: Polyoxyethylene nonylphenyl ether

5: Troysol S-366 (made in Troy Chemical)

[0211]

[Basic compound]

1: N,N-dihydroxy ethylaniline

2: N,N-dibutylaniline

3: Trioctylamine

4: Triphenylimidazole

5: Antipyrin

6: 2,6-diisopropylaniline

*****.

[0212]

[Solvent]

S1: Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate

S2: Propylene glycol monomethyl ether

S3: Gamma-butyrolactone

S4: Cyclohexanone

S5: Ethyl lactate

S6: Butyl acetate

[0213]

(Evaluation test)

Product ARC[made by introduction Brewer Science]-29A-8 [78-nm] is applied on a silicon wafer using a spin coater, After drying, the positive type photoresist composition obtained on it is applied, Desiccation and about 0.3-micrometer positive-type-photoresist film are produced for 90 seconds at the temperature (SB) shown in Table 1, and it is an ArF excimer laser (the wavelength of 193 nm, ArF stepper by ISI of NA=0.6) in it, and is a 1/2-pitch contact whole pattern (mask-sizes 0.18micrometer).

It exposed. Heat-treatment after exposure was performed for 90 seconds at the temperature (PEB) shown in Table 1, it rinsed with development and distilled water in the tetramethylammonium hydroxide solution of 2.38 mass %, and the resist pattern profile was obtained.

[0214]

[PEB time dependency]

Expose a mask-sizes 0.18micrometer contact whole pattern, and time 45 seconds, It was made to change with 90 seconds and afterbaking was performed, and after measuring respectively the light exposure (E_{45} and E_{90}) in which observation and 0.14 micrometer reproduce the formed pattern with a scanning electron microscope after development, it computed according to the following formulas. It is so desirable that the obtained value is small.

PEB time dependency = $(|E_{45} - E_{90}| / E_{90}) \times 100$

[0215]

A result is shown in Table 2.

[0216]

[Table 2]

表 2

	PEB 時間依存性 (%)
実施例 1	20
実施例 2	7
実施例 3	13
実施例 4	12
実施例 5	20
実施例 6	13
実施例 7	19
実施例 8	12
実施例 9	7
実施例 10	6
実施例 11	18
実施例 12	21
実施例 13	10
実施例 14	7
実施例 15	17
実施例 16	7
実施例 17	11
実施例 18	8
実施例 19	22
実施例 20	28
比較例 1	39
比較例 2	48

[0217]

It turns out that the constituent of this invention is clearly excellent in PEB time dependency.

[0218]

[Effect of the Invention]

By this invention, the resist composition which does not receive the influence of change of the heat-treatment time after exposure can be provided.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-302199

(P2004-302199A)

(43) 公開日 平成16年10月28日(2004.10.28)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/039	G O 3 F 7/039 6 O 1	2 H O 2 5
H01L 21/027	H O 1 L 21/30 5 O 2 R	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 80 頁)

(21) 出願番号 特願2003-95805 (P2003-95805) (22) 出願日 平成15年3月31日 (2003.3.31)	<p>(71) 出願人 000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地</p> <p>(74) 代理人 100105647 弁理士 小栗 昌平</p> <p>(74) 代理人 100105474 弁理士 本多 弘徳</p> <p>(74) 代理人 100108589 弁理士 市川 利光</p> <p>(74) 代理人 100115107 弁理士 高松 猛</p> <p>(74) 代理人 100090343 弁理士 濱田 百合子</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
-------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】遠紫外光、とくに A r F エキシマレーザー光を使用する上記マイクロフォトファブリケーション本来の性能向上技術における課題を解決するポジ型フォトレジスト組成物を提供することであり、P E B 時間依存性が小さい遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物を提供する。

【解決手段】すべての繰り返し単位がアクリル単位であり、脂環基を有し、芳香族基を有しない、酸の作用により現像液に対する溶解性が向上する樹脂 (A)、繰り返し単位としてアクリル単位とメタクリル単位を含有し、芳香族基を有しない、酸の作用により現像液に対する溶解性が向上する樹脂 (B)、及び、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 (C) を含有するポジ型レジスト組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

すべての繰り返し単位がアクリル単位であり、脂環基を有し、芳香族基を有しない、酸の作用により現像液に対する溶解性が向上する樹脂（A）、繰り返し単位としてアクリル単位とメタクリル単位を含有し、芳香族基を有しない、酸の作用により現像液に対する溶解性が向上する樹脂（B）、及び、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（C）を含有するポジ型レジスト組成物。

【請求項 2】

樹脂（B）のアクリル単位の割合が全繰り返し単位中 20～80 モル％であることを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

10

【請求項 3】

樹脂（A）及び樹脂（B）のガラス転移温度がいずれも 120℃以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 4】

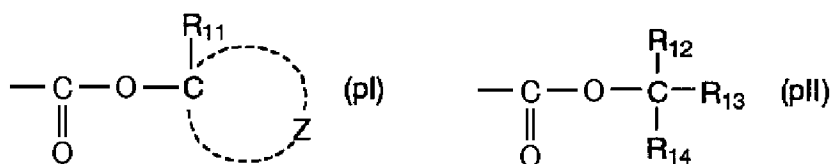
樹脂（A）及び樹脂（B）のガラス転移温度の差が 5℃未満であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 5】

樹脂（A）及び樹脂（B）の少なくとも一方が下記一般式で表される構造を有する繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

20

【化 1】



式中、 R_{11} は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基又は sec -ブチル基を表し、Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

30

$\text{R}_{12} \sim \text{R}_{14}$ は、各々独立に、炭素数 1～4 個のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。但し、 $\text{R}_{12} \sim \text{R}_{14}$ のうち少なくとも 1 つは脂環式炭化水素基を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は遠紫外線に感応する半導体素子等の微細加工用ポジ型フォトレジスト組成物に関するものであり、更に詳しくは、遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、集積回路はその集積度を益々高めており、超 L S I 等の半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外線の中でも短波長のエキシマレーザー光（XeCl、KrF、ArF 等）を用いることが検討されるまでになってきている。この波長領域におけるリソグラフィーのパターン形成に用いられるものとして、化学増幅系レジストがある。

40

【0003】

ArF 光源用のフォトレジスト組成物としては、ドライエッチング耐性付与の目的で脂環式炭化水素部位が導入された樹脂が提案されている。

【0004】

50

【 0 0 0 5 】

従って、本発明の目的は、遠紫外光、とくに A r F エキシマレーザー光を使用する上記ミクロフォトファブリケーション本来の性能向上技術における課題を解決するポジ型フォトレジスト組成物を提供することにある。P E B 時間依存性が小さい遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物を提供することにある。

【 0 0 0 6 】

本発明者等は、ポジ型化学増幅系レジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、下記の構成によって、本発明の目的が達成されることを見出し、本発明に至った。

【 0 0 0 7 】

(1) すべての繰返し単位がアクリル単位であり、脂環基を有し、芳香族基を有しない、酸の作用により現像液に対する溶解性が向上する樹脂(A)、繰返し単位としてアクリル単位とメタクリル単位を含有し、芳香族基を有しない、酸の作用により現像液に対する溶解性が向上する樹脂(B)、及び、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(C)を含有するポジ型レジスト組成物。

【 0 0 0 8 】

(2) 樹脂(B)のアクリル単位の割合が全繰返し単位中20~80モル%であることを特徴とする上記(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

【 0 0 0 9 】

(3) 樹脂(A)及び樹脂(B)のガラス転移温度がいずれも120℃以上であることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載のポジ型レジスト組成物。

【 0 0 1 0 】

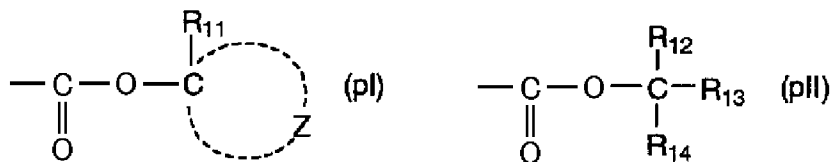
(4) 樹脂(A)及び樹脂(B)のガラス転移温度の差が5℃未満であることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【 0 0 1 1 】

(5) 樹脂(A)及び樹脂(B)の少なくとも一方が下記一般式で表される構造を有する繰り返し単位を含有することを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【 0 0 1 2 】

【化 2】



【 0 0 1 3 】

式中、R₁₋₁ は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基又はsec-ブチル基を表し、Zは、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

$R_{12} \sim R_{14}$ は、各々独立に、炭素数 1 ～ 4 個のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも 1 つは脂環式炭化水素基を表す。

【 0 0 1 4 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に使用する成分について詳細に説明する。

〔１〕酸の作用により現像液に対する溶解性が向上する樹脂

本発明のレジスト組成物は、酸の作用により現像液に対する溶解性が向上する樹脂（酸分解性樹脂）として、樹脂（Ａ）及び（Ｂ）を含有する。

樹脂（Ａ）は、すべての繰り返し単位がアクリル単位であり、脂環基を有し、芳香族基を有しない酸分解性樹脂であり、樹脂（Ｂ）は、繰り返し単位としてアクリル単位とメタクリル単位を含有し、芳香族基を有しない酸分解性樹脂である。

ここで、アクリル単位とは、アクリル酸又はアクリル酸エステルから形成される繰り返し単位、メタアクリル単位とは、メタクリル酸又はメタクリル酸エステルから形成される繰り返し単位を意味する。

10

【００１５】

樹脂（Ａ）および（Ｂ）は、芳香族基を有しないが、芳香族基とは、ベンゼン環、ナフタレン、アントラセンなどの化合物であって、電子平面の上下に非局在化した環状の π 電子雲を有する残基であり、その π 電子雲には合計で $4n+2$ （ n は０又は自然数）個の π 電子が含まれるという特徴を有する。

【００１６】

樹脂（Ａ）及び樹脂（Ｂ）のガラス転移温度がいずれも 120°C 以上であることが好ましく、また、樹脂（Ａ）及び樹脂（Ｂ）のガラス転移温度の差が 5°C 未満であることが好ましい。

20

【００１７】

樹脂（Ａ）が有する脂環基としては、特に限定されないが、後述の式（ $p11$ ）における $R_{12} \sim R_{14}$ としての脂環式炭化水素基として説明するものが挙げられる。

脂環基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中、 50 モル％以上が好ましく、 60 モル％以上がより好ましい。

酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中、 $20 \sim 70$ モル％が好ましく、より好ましくは $24 \sim 65$ モル％、更に好ましくは $28 \sim 60$ モル％である。

【００１８】

樹脂（Ａ）の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、 $3,000 \sim 100,000$ が好ましく、より好ましくは、 $4,000 \sim 50,000$ 、さらに好ましくは $5,000 \sim 30,000$ である。重量平均分子量が $3,000$ 未満では耐熱性やドライエッチング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、 $100,000$ を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる場合がある。

30

【００１９】

また、樹脂（Ａ）の分散度（ M_w/M_n ）としては、 $1.3 \sim 4.0$ の範囲が好ましく、より好ましくは $1.4 \sim 3.8$ 、さらに好ましくは $1.5 \sim 3.5$ である。

【００２０】

樹脂（Ｂ）を構成する繰り返し単位は、アクリル単位とメタクリル単位のみからなり、樹脂（Ｂ）を構成する全繰り返し単位に対し、アクリル単位が $20 \sim 80$ モル％が好ましく、 $30 \sim 70$ モル％がより好ましい。

40

【００２１】

樹脂（Ｂ）における酸分解性基を含有する繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位中、総量として、 $20 \sim 55$ モル％が好ましく、より好ましくは $24 \sim 50$ モル％、更に好ましくは $28 \sim 45$ モル％である。

樹脂（Ｂ）の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、 $3,000 \sim 100,000$ が好ましく、より好ましくは、 $4,000 \sim 50,000$ 、さらに好ましくは $5,000 \sim 30,000$ である。重量平均分子量が $3,000$ 未満では耐熱性やドライエッチング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、 $100,000$ を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくな

50

い結果を生じる。

【0022】

樹脂（B）の分散度（ M_w/M_n ）としては、1.3～4.0の範囲が好ましく、より好ましくは1.4～3.8、さらに好ましくは1.5～3.5である。

【0023】

樹脂（A）及び（B）は、ガラス転移点が100℃以上であることが好ましく、120～180℃であることがより好ましい。

樹脂（A）及び（B）の少なくとも一方は、ガラス転移点が120℃以上であることが好ましい。

樹脂（A）及び（B）の両者のガラス転移点が120℃以上であることが好ましく、プロセスウインドウ、疎密依存性、サイドロープマージンの観点から130℃以上であることが好ましい。 10

樹脂（A）及び（B）のガラス転移温度（ T_g ）は、走査カロリメトリー（Differential Scanning Calorimeter）により測定することができる。

【0024】

樹脂（A）は、すべての繰り返し単位がアクリル繰り返し単位であり、脂環構造を有する繰り返し単位を含有することにより、ガラス転移点110～170℃の樹脂を得ることができる。尚、ガラス転移点110～170℃、好ましくは130～160℃の樹脂は、疎密依存性の低減、サイドロープマージンの向上の点で好ましい。ガラス転移点が高い樹脂を使用することによりプロセスウインドウも向上する。 20

【0025】

ガラス転移点を上記特定範囲内に制御するためには、脂環構造を有する繰り返し単位を導入するだけでなく、分子量や分散度（ M_w/M_n ）を制御する必要がある。

樹脂（A）の重量平均分子量としては、通常5000～30000、好ましくは6000～25000、より好ましくは7000～20000とすることが望ましい。

樹脂（A）の分散度は、通常3.5以下、好ましくは3.0以下、より好ましくは2.5以下である。

重量平均分子量が5000未満や分散度が3.5を超える場合、 T_g の低下をまねくとともに疎密依存性やサイドロープマージンの点で性能が低下する場合がある。 30

重量平均分子量、分散度を制御するためには、上記反応条件を選択するだけでなく、反応モノマー溶液及びラジカル重合開始剤の溶液を、一定温度に加熱した溶媒等に滴下、あるいは分割添加する滴下重合法が望ましい。

また、分別再沈法により重合により得られ樹脂のより低分子量側を除くことで、更に本発明の効果を高めることが可能である。分別再沈法とは、例えば、樹脂溶液を樹脂の貧溶媒に対して投入すること、あるいは、樹脂の貧溶媒を樹脂溶液に対して注ぎ込むことにより、溶剤溶解性の高い低分子量オリゴマーを除去する方法である。

樹脂（A）の貧溶媒としては、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、トルエンなどの炭化水素溶媒、炭化水素溶媒と酢酸エチル等のエステル溶媒との混合溶媒、蒸留水、メタノール、エタノールなどのアルコール類の単独あるいは混合溶媒を挙げることができる。 40

一方、樹脂を溶解する溶媒としては上記反応溶媒などを用いることができる。ここで、低分子オリゴマーとは、例えば、重量平均分子量4000以下のものである。

【0026】

樹脂（A）と（B）の添加率（質量比）（（A）／（B））は、通常3／97～90／10、好ましくは5／95～85／15、より好ましくは10／90～80／20である。

樹脂（A）と（B）の総量は、組成物の全固形分に対し、通常40～99.99質量%、好ましくは50～99.97質量%である。

【0027】

以下、樹脂（A）及び（B）が含有しうる繰り返し単位についての説明を行うが、樹脂（B）については、アクリル単位であってもメタアクリル単位であってもよいが、樹脂（A） 50

）については、アクリル単位に限定されるものである。

【0028】

樹脂（A）及び（B）は、いずれも酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が向上する樹脂（酸分解性樹脂）であり、酸の作用により分解し、アルカリ可溶性となる基（酸分解性基）を有する繰り返し単位を含有する。

樹脂（A）及び（B）は、酸分解性基をいかなる繰り返し単位中に含有していてもよい。酸分解性基としては、 $-COOA^0$ 、 $-O-B^0$ 基で示される基を挙げることができる。更にこれらを含む基としては、 $-R^0-COOA^0$ 、又は $-Ar-O-B^0$ で示される基が挙げられる。

ここで A^0 は、 $-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、 $-Si(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、 $-C(R^{04})(R^{05})-O-R^{06}$ 基もしくはラクトン基を示す。 B^0 は、 $-A^0$ 又は $-CO-O-A^0$ 基を示す。

R^{01} 、 R^{02} 、 R^{03} 、 R^{04} 及び R^{05} は、それぞれ同一でも相異していても良く、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を示し、 R^{06} はアルキル基、環状アルキル基もしくはアリール基を示す。但し、 $R^{01} \sim R^{03}$ の内少なくとも2つは水素原子以外の基であり、又、 $R^{01} \sim R^{03}$ 、及び $R^{04} \sim R^{06}$ の内の2つの基が結合して環を形成してもよい。 R^0 は単結合もしくは、置換基を有していても良い2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を示し、 $-Ar$ は単環もしくは多環の置換基を有していても良い2価以上の芳香族基を示す。

【0029】

ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基の様な炭素数1～4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3～30個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2～4個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トリイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6～14個のものが好ましい。環状のアルキル基としては、炭素数3～30個のものが挙げられ、具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエボキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロデカニル基、ステロイド残基等を挙げることができる。アラルキル基としては、炭素数7～20個のものが挙げられ、置換基を有していてもよい。ベンジル基、フェネチル基、クミル基等が挙げられる。

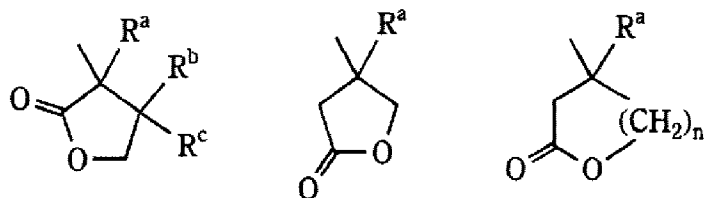
【0030】

また、置換基としては水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基・エトキシ基・ヒドロキシエトキシ基・プロポキシ基・ヒドロキシプロポキシ基・ n -ブトキシ基・イソブトキシ基・ sec -ブトキシ基・ t -ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基・エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基・フェネチル基・クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基・アセチル基・ブチリル基・ベンゾイル基・シアナミル基・バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基・プロペニルオキシ基・アリルオキシ基・ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

また、上記ラクトン基としては、下記構造のものが挙げられる。

【0031】

【化3】



【0032】

上記式中、R^a、R^b、R^cは各々独立に、水素原子、炭素数1～4個のアルキル基を表す。nは、2から4の整数を表す。 10

【0033】

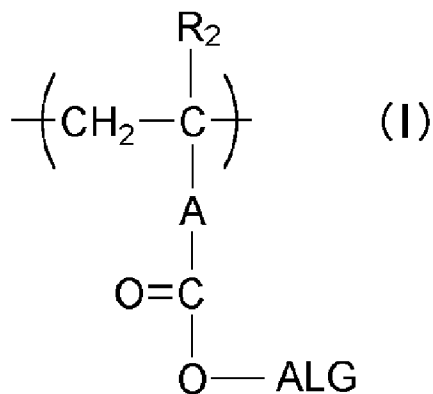
露光用の光源としてArFエキシマレーザーを使用する場合には、酸の作用により分解する基として、 $-C(=O)-X_1-R_0$ で表される基を用いることが好ましい。ここで、R₀としては、t-ブチル基、t-アミル基等の3級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリル基、3-オキソシクロヘキシル基、上記ラクトン基等を挙げることができる。X₁は、酸素原子、硫黄原子を表すが、好ましくは酸素原子である。 20

【0034】

酸分解性基を有する繰り返し単位として、脂環式炭化水素構造を有する下記一般式(1)で表される繰り返し単位を含有することが好ましい。

【0035】

【化4】



30

【0036】

一般式(1)において、R₂は水素原子又はメチル基を表し、Aは単結合又は連結基を表し、ALGは下記一般式(pI)～(pV)で示される脂環式炭化水素を含む基である。(但し、樹脂(A)が一般式(1)で表される繰り返し単位を有する場合は、R₂は水素原子を表す。) 40

【0037】

Aの連結基は、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。上記Aにおけるアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。

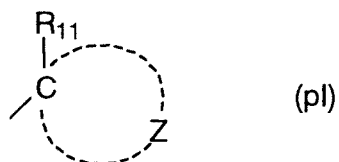


式中、R_b、R_cは、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メ 50

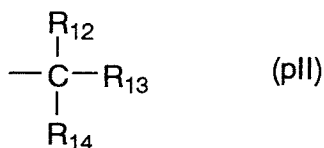
チル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～4）を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。rは1～10の整数を表す。

【0038】

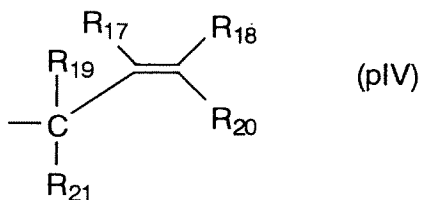
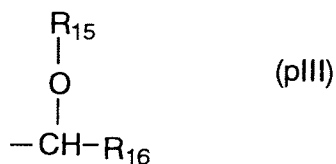
【化5】



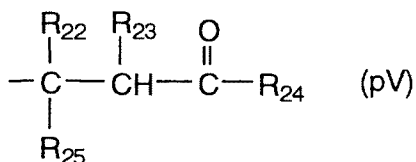
10



20



30



40

【0039】

式中、 R_{11} は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基又は sec -ブチル基を表し、Zは、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

$R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも1つ、及び R_{15} 、 R_{16} のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。

$R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ のうち少なくとも1つは脂環

50

式炭化水素基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。

$R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{23} と R_{24} は、互いに結合して環を形成していてもよい。

【0040】

一般式 (p I) ～ (p V) において、 $R_{12} \sim R_{25}$ におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。

10

また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0041】

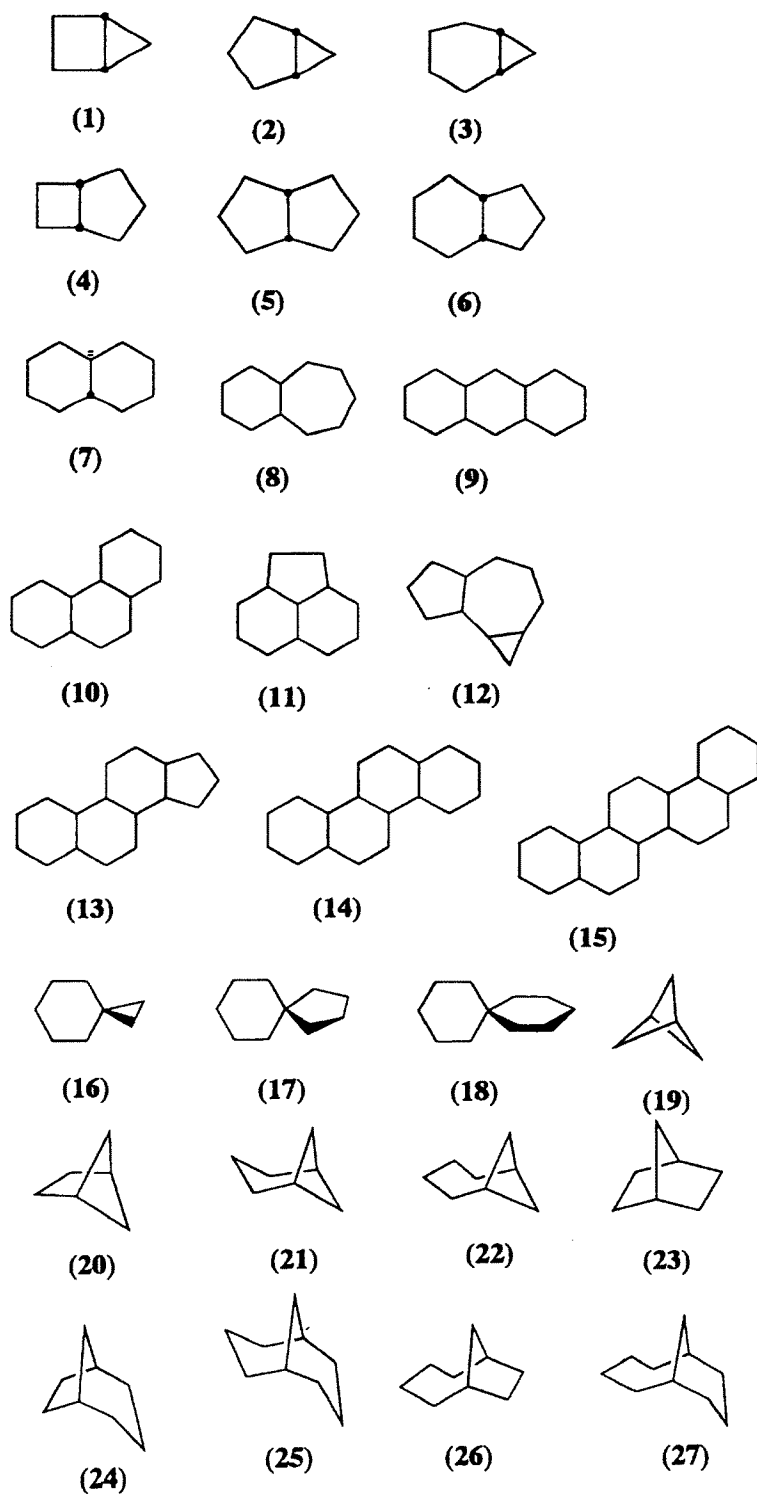
$R_{11} \sim R_{25}$ における脂環式炭化水素基あるいはZと炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げるができる。その炭素数は6～30個が好ましく、特に炭素数7～25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。

20

以下に、脂環式炭化水素基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

【0042】

【化6】

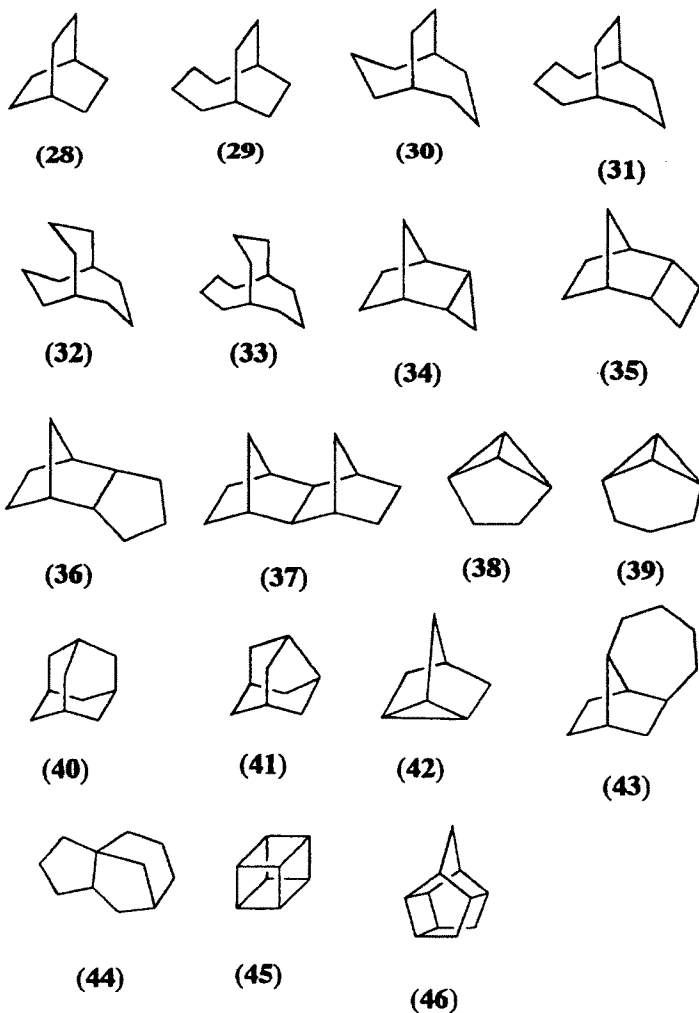


10

20

30

40



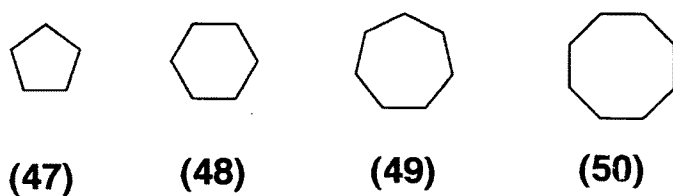
10

20

【 0 0 4 4 】

【 化 8 】

30



【 0 0 4 5 】

本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基、トリシクロデカニル基である。

40

【 0 0 4 6 】

これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。

アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低

50

級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。

置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。

上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。

【0047】

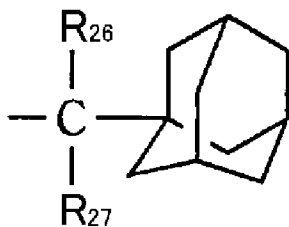
尚、樹脂(A)及び(B)の少なくとも一方が、Aが単結合であり、ALGが一般式(pI)又は(pII)で表される基である式(I)で表される繰り返し単位を含有することが好ましい。

10

尚、走査型電子顕微鏡で観察時のパターンサイズの変動が少ない点(SEM耐性)から、一般式(I)において、Aが単結合であり、ALGが下記で表される基である繰り返し単位が特に好ましい。

【0048】

【化9】



20

【0049】

R₂₆及びR₂₇は、各々独立に、炭素数1～4個の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。

【0050】

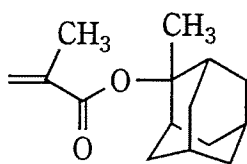
以下、一般式(I)で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示す。

【0051】

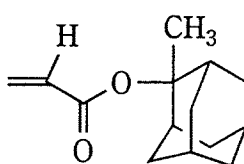
30

【化10】

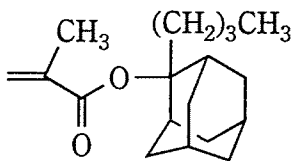
1



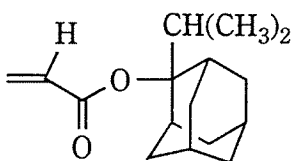
2



3

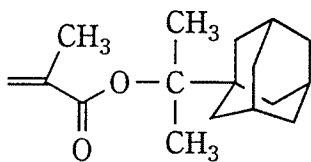


4

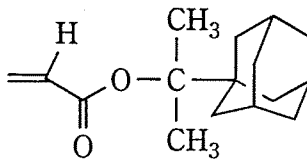


10

5

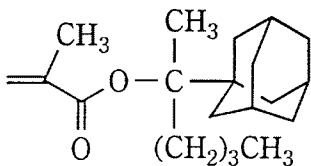


6

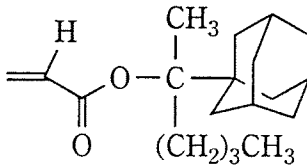


20

7



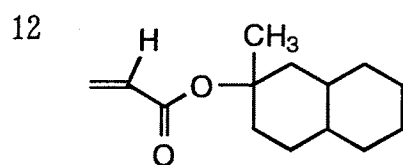
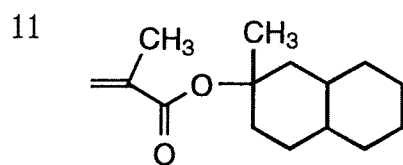
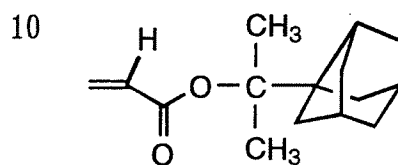
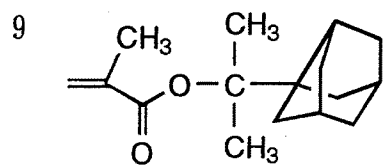
8



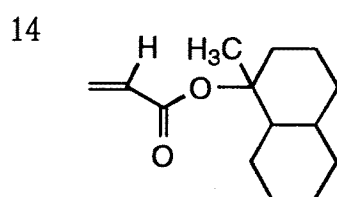
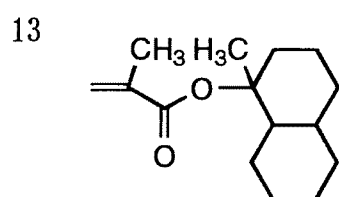
30

【 0 0 5 2 】

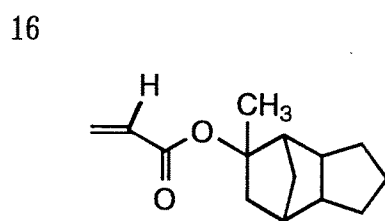
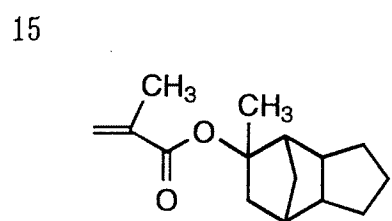
【 化 1 1 】



10



20

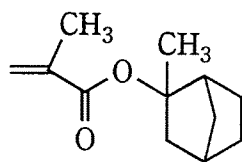


30

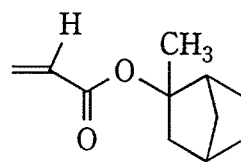
【 0 0 5 3 】

【 化 1 2 】

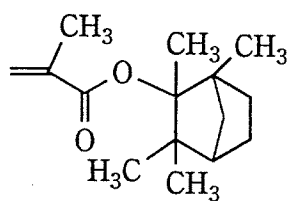
17



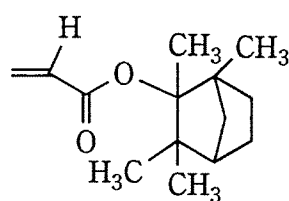
18



19

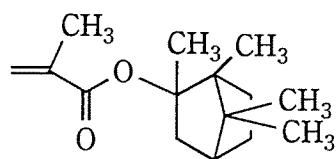


20

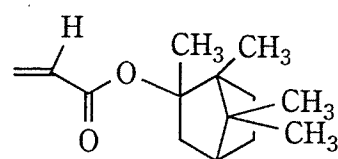


10

21

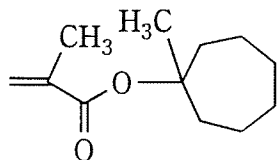


22

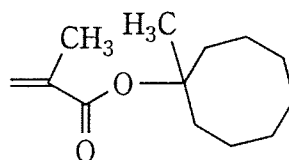


20

23



24

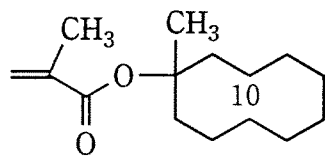


30

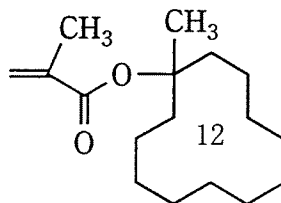
【 0 0 5 4 】

【 化 1 3 】

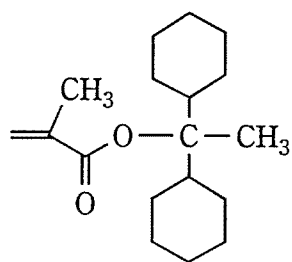
25



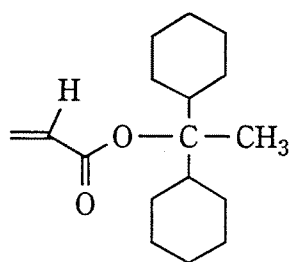
26



27

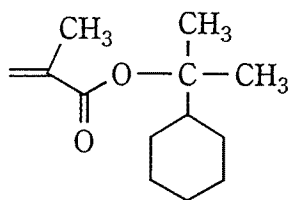


28

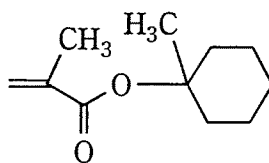


10

29



30

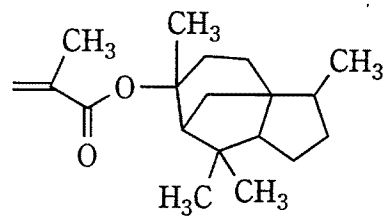


20

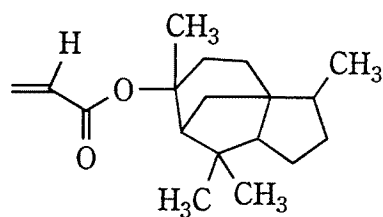
【 0 0 5 5 】

【 化 1 4 】

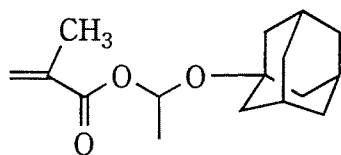
31



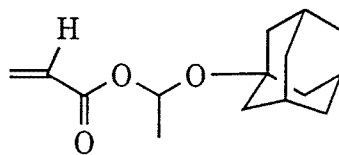
32



33

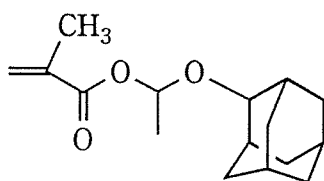


34

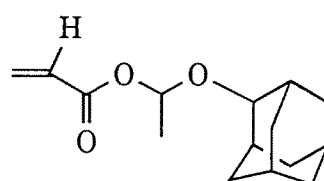


10

35



36

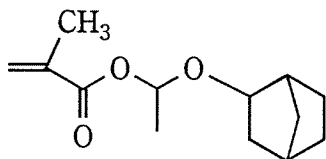


20

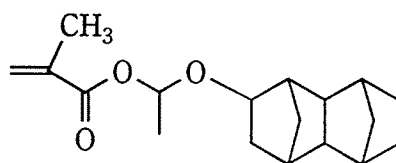
【 0 0 5 6 】

【 化 1 5 】

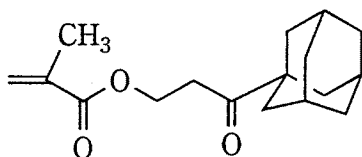
37



38

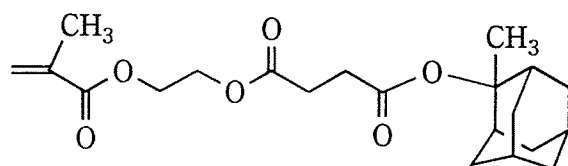


39



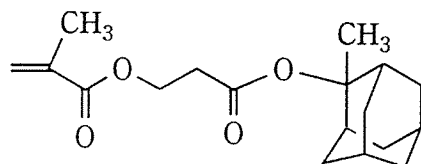
10

40



20

41



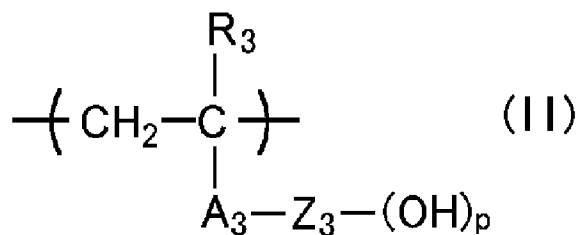
30

【 0 0 5 7 】

また、樹脂（Ａ）及び（Ｂ）は、一般式（ⅠⅠ）で表される繰り返し単位を含有することが好ましい。

【 0 0 5 8 】

【 化 1 6 】



40

【 0 0 5 9 】

一般式（ⅠⅠ）において、 R_3 は水素原子又はメチル基を表す。

（但し、樹脂（Ａ）が一般式（ⅠⅠ）で表される繰り返し単位を有する場合は、 R_3 は水素原子を表す。）

A_3 は単結合又は２価の連結基を表す。

50

Z_3 は $p + 1$ 価の脂環式炭化水素基を表す。

p は 1 ～ 3 の整数を表す。

即ち、 $-Z_3-(OH)_p$ は、脂環式炭化水素基に水酸基が p 個置換した基を表す。

【0060】

A_3 の 2 価の連結基としては、一般式 (I) における A と同様のものを挙げることができ、好ましい基についても同様である。

Z_3 の脂環式炭化水素基としては、一般式 (I) における ALG についての $R_{11} \sim R_{25}$ としての脂環式炭化水素基を挙げる事ができ、好ましい基についても同様である。

p 個の水酸基は、 Z_3 の脂環式炭化水素基自体、及び、脂環式炭化水素が有する置換基部分のいずれで置換していてもよい。

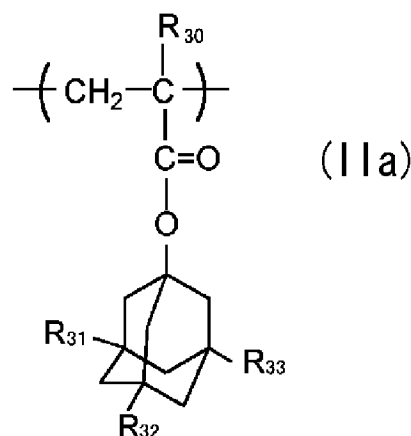
10

【0061】

尚、アンダー露光によるラインパターン形成の際、広い露光マージンが得られる点で、一般式 (II) で表される繰り返し単位として、下記一般式 (IIa) で表される繰り返し単位が好ましい。

【0062】

【化17】



20

【0063】

一般式 (IIa) 中、 R_{30} は、水素原子又はメチル基を表す。

$R_{31} \sim R_{33}$ は、各々独立に、水素原子、水酸基又はアルキル基を表し、但し少なくとも一つは水酸基を表す。

(但し、樹脂 (A) が一般式 (IIa) で表される繰り返し単位を有する場合は、 R_{30} は水素原子を表す。)

30

【0064】

また、アンダー露光によるホールパターン形成の際、広い露光マージンが得られる点で、一般式 (IIa) で表される繰り返し単位において、 $R_{31} \sim R_{33}$ のうちの二つが水酸基であることが更に好ましい。

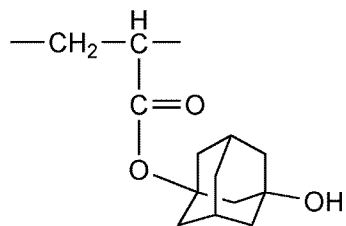
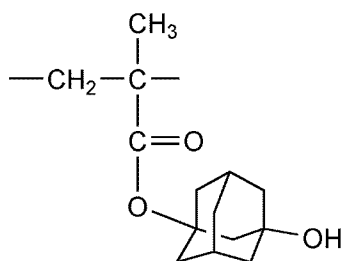
【0065】

以下に一般式 (II) で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

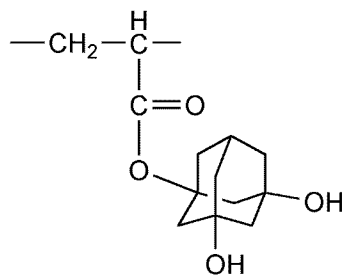
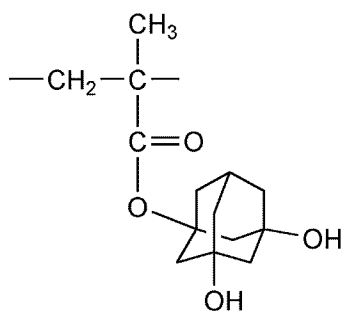
40

【0066】

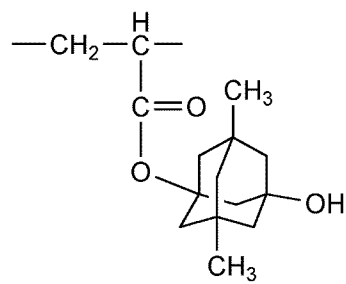
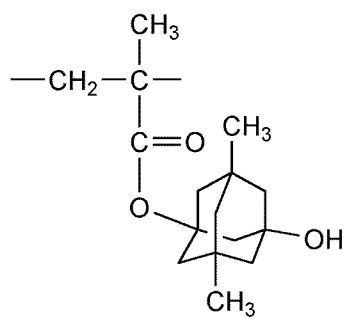
【化18】



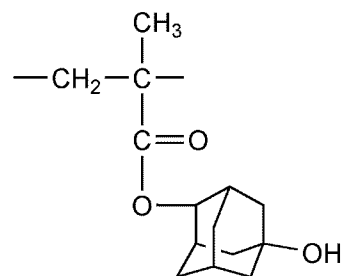
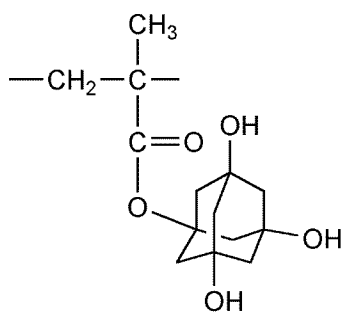
10



20



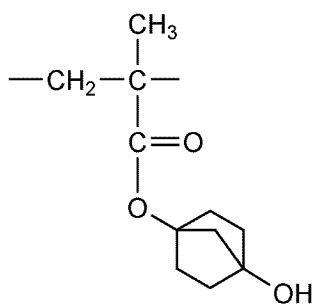
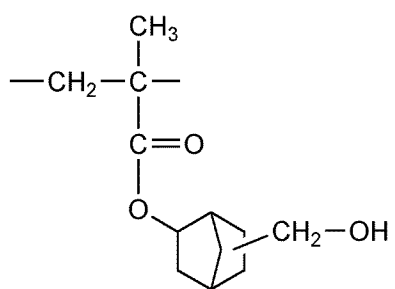
30



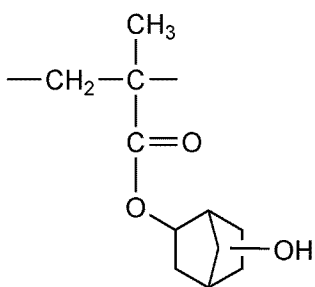
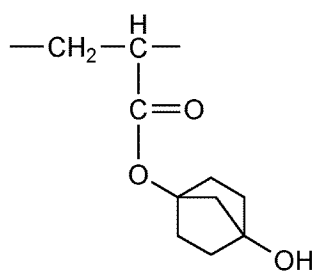
【 0 0 6 7 】

【 化 1 9 】

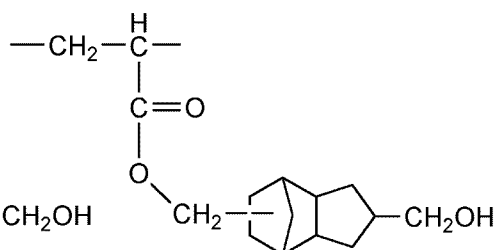
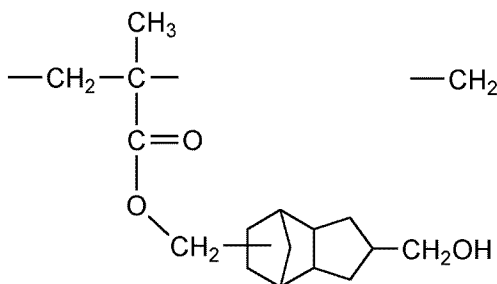
40



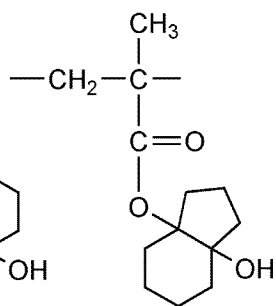
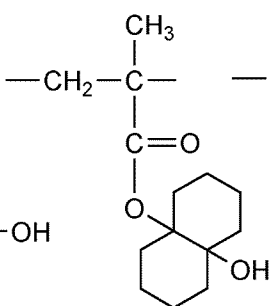
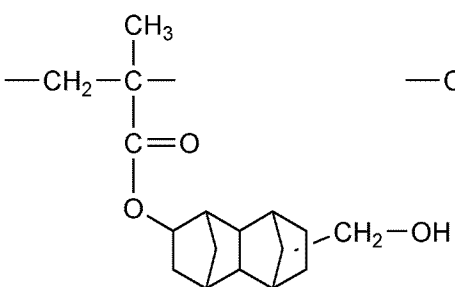
10



20

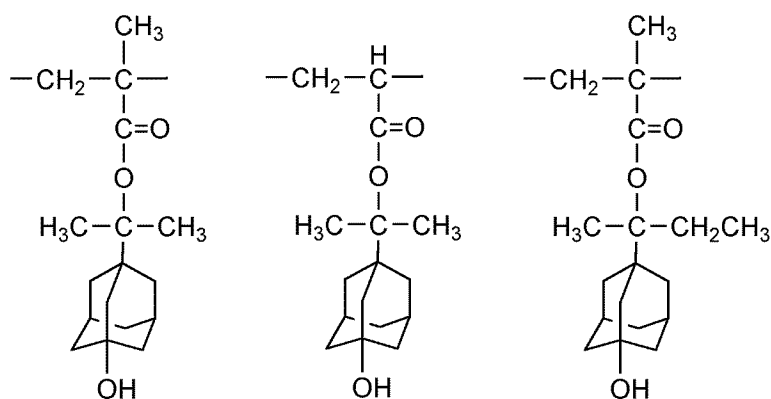


30

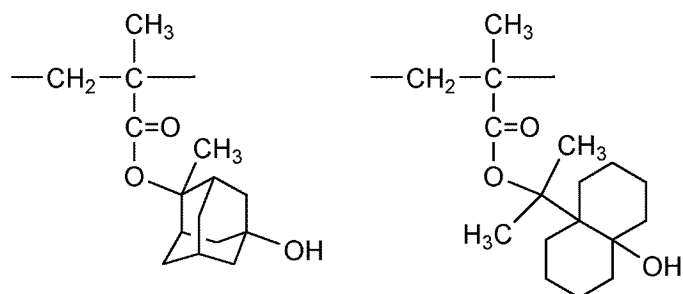


【 0 0 6 8 】

【 化 2 0 】



10



20

【0069】

樹脂（Ａ）及び（Ｂ）は、エッチング時のホール変形を抑制する点で、脂環ラクトン構造を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。

脂環ラクトン構造を有する繰り返し単位としては、例えば、シクロヘキサンラクトン、ノルボルナンラクトン、又はアダマンタンラクトンを含む繰り返し単位を挙げることができる。

【0070】

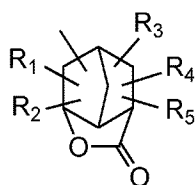
例えば、ノルボルナンラクトンを含む繰り返し単位としては、下記一般式（a-1）～（a-3）で表される基を含む（メタ）アクリル繰り返し単位、シクロヘキサンラクトンを含む繰り返し単位としては下記一般式（a-4）及び（a-5）で表される基を含む（メタ）アクリル繰り返し単位、アダマンタンラクトンを含む繰り返し単位としては、下記一般式（VI）で表される基を含む（メタ）アクリル繰り返し単位を挙げることができる。

30

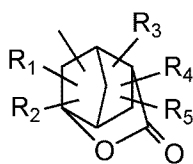
特に、下記一般式（a-1）～（a-3）のいずれかで表される基を含む（メタ）アクリル繰り返し単位が特に好ましい。

【0071】

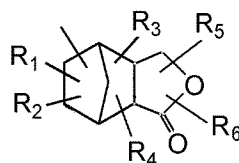
【化21】



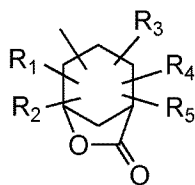
(a-1)



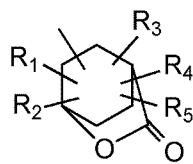
(a-2)



(a-3)



(a-4)



(a-5)

10

【0072】

一般式 (a-1) ~ (a-5) において、 $R_1 \sim R_6$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 $R_1 \sim R_6$ の内の2つは、結合して環を形成してもよい。

尚、 $R_1 \sim R_6$ の各々について、水素原子である場合とは、無置換であることを意味する。例えば、一般式 (a-1) における環状構造は、 $R_1 \sim R_5$ として、最大で5つの置換基（アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基）を有しうる。

20

【0073】

$R_1 \sim R_6$ としてのアルキル基は、置換基を有していてもよく、直鎖又は分岐アルキル基である。

直鎖又は分岐アルキル基としては、炭素数1~12個の直鎖又は分岐アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~10個の直鎖又は分岐アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。

30

【0074】

$R_1 \sim R_6$ としてのシクロアルキル基は、置換基を有していてもよく、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数3~8個のものが好ましい。

$R_1 \sim R_6$ としてのアルケニル基は、置換基を有していてもよく、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数2~6個のものが好ましい。

また、 $R_1 \sim R_6$ の内の2つが結合して形成する環としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環等の3~8員環が挙げられる。

なお、一般式 (a-1) ~ (a-5) における $R_1 \sim R_6$ は、環状骨格を構成している炭素原子のいずれに連結していてもよい。

40

【0075】

また、上記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基が有してもよい好ましい置換基としては、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、炭素数2~5のアシル基、炭素数2~5のアシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、炭素数2~5のアルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

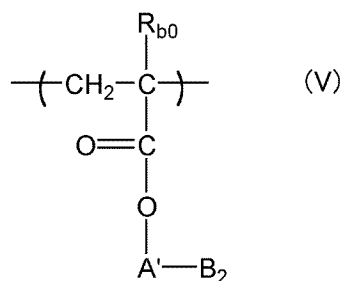
【0076】

一般式 (a-1) ~ (a-5) で表される基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (V) で表される繰り返し単位を挙げることができる。

50

【0077】

【化22】



10

【0078】

一般式(V)中、 R_{b0} は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4の置換もしくは非置換のアルキル基を表す。(但し、樹脂(A)が一般式(V)で表される繰り返し単位を有する場合は、 R_{b0} は水素原子を表す。)

R_{b0} のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、前記一般式(V-1)～(V-4)における R_{1b} としてのアルキル基が有していてもよい好ましい置換基として先に例示したものが挙げられる。

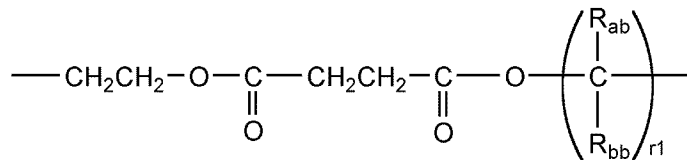
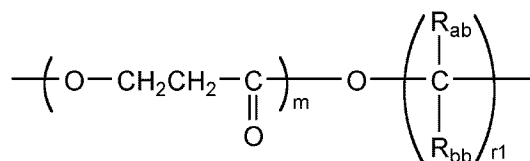
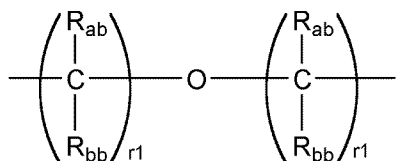
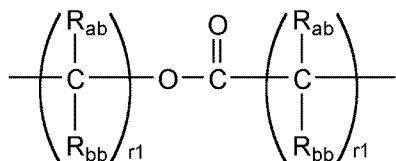
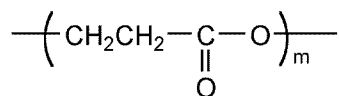
R_{b0} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨ素原子を挙げること
20
ができる。 R_{b0} は水素原子が好ましい。

A'は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。

B₂は、一般式(V-1)～(V-4)のうちのいずれかで示される基を表す。A'において、該組み合わせた2価の基としては、例えば下記式のものが挙げられる。

【0079】

【化23】



10

20

【0080】

上記式において、 R_{ab} 、 R_{bb} は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルコキシ基を挙げることができる。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。

ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。

$r1$ は1～10の整数、好ましくは1～4の整数を表す。 m は1～3の整数、好ましくは1又は2を表す。

【0081】

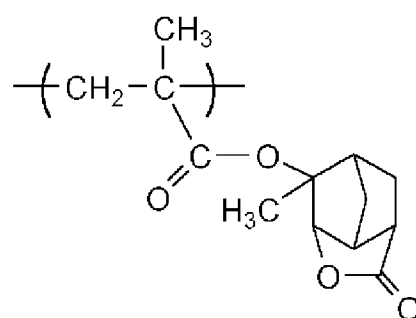
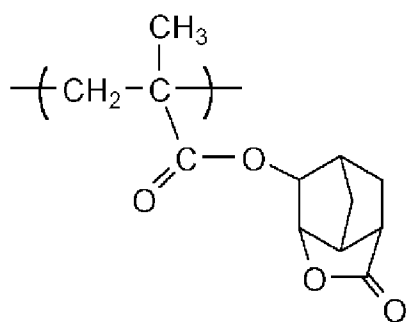
以下に、一般式(V)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0082】

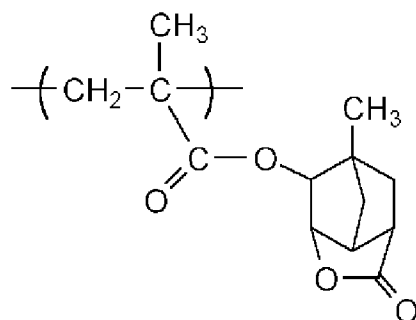
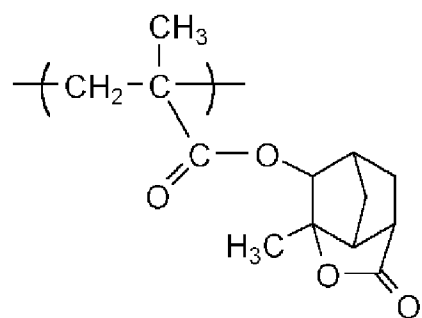
【化24】

30

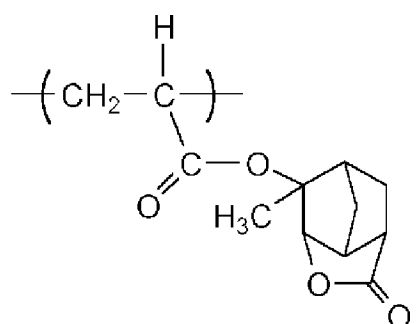
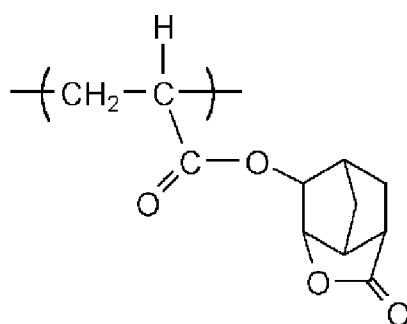
40



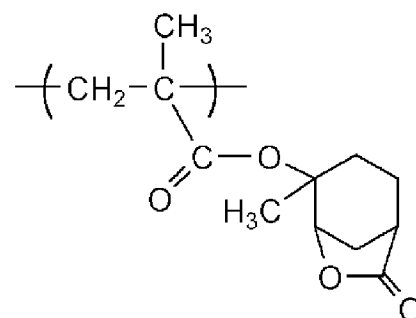
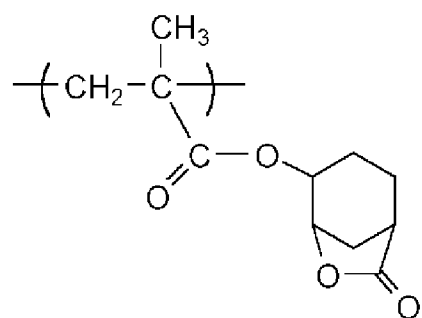
10



20



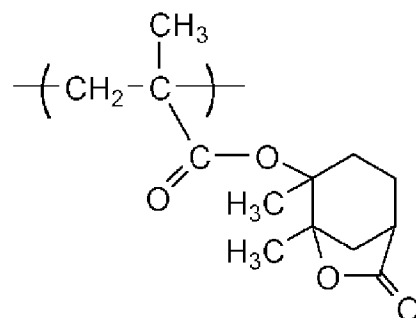
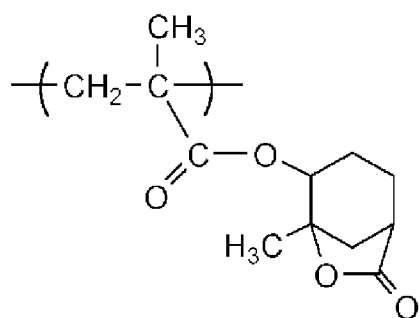
30



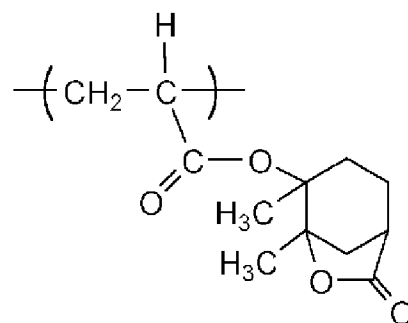
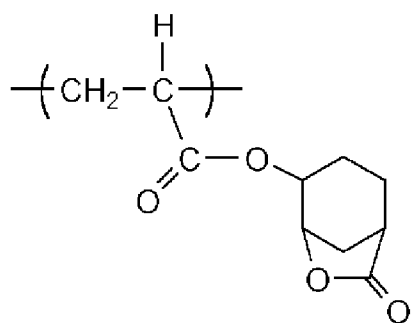
40

【 0 0 8 3 】

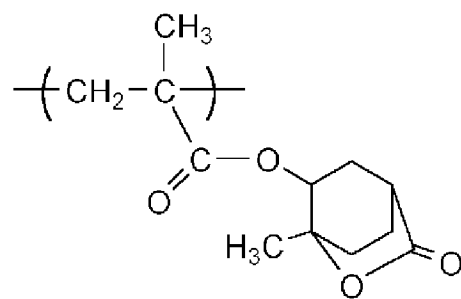
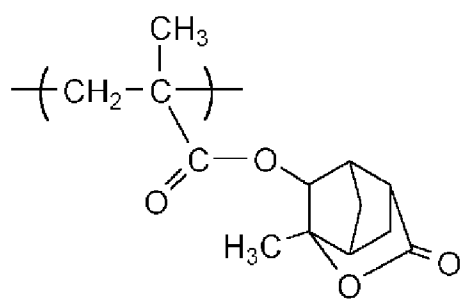
【 化 2 5 】



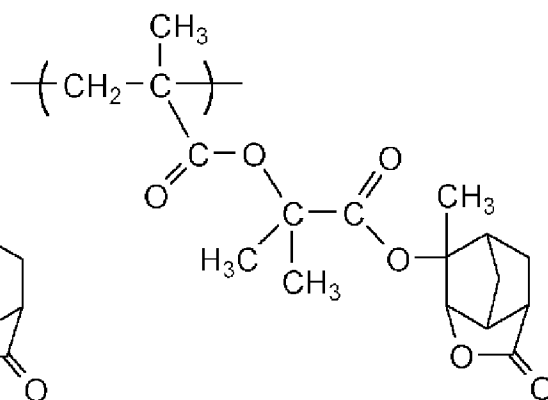
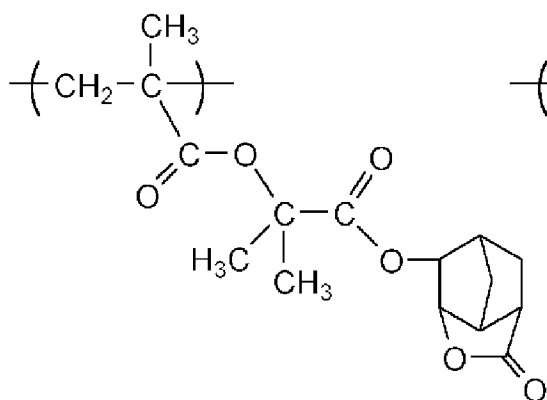
10



20



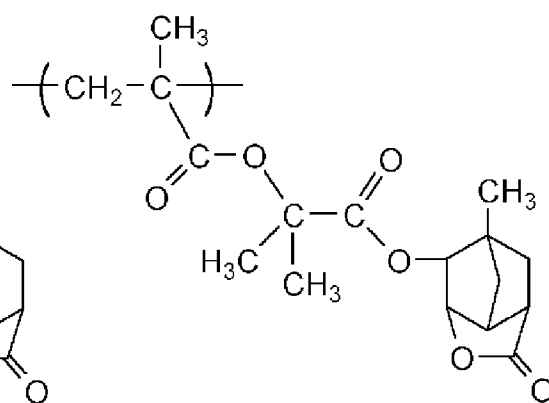
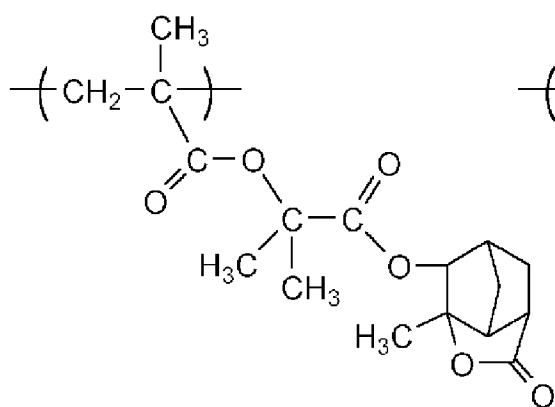
30



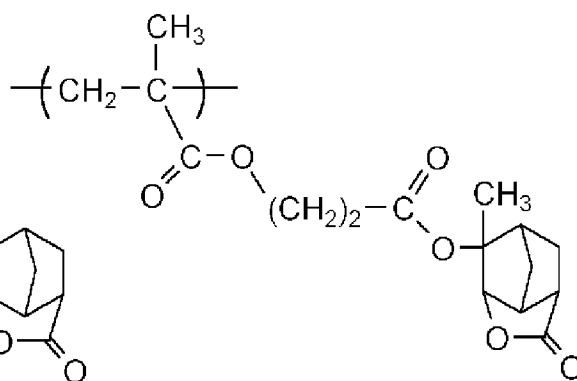
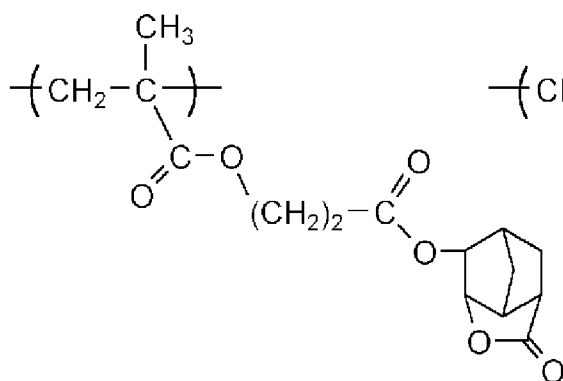
40

【 0 0 8 4 】

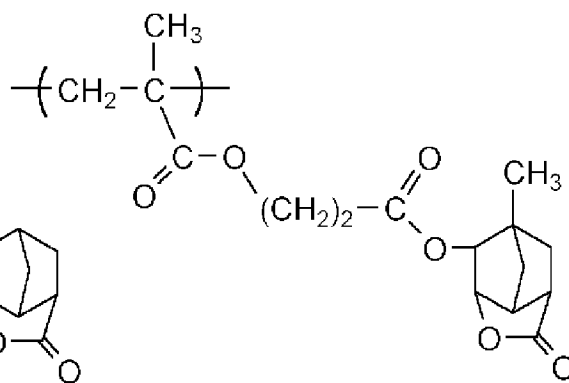
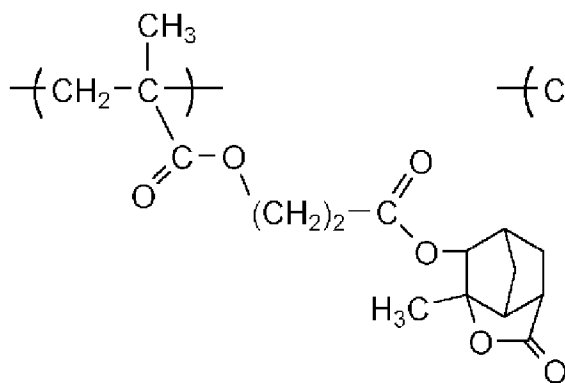
【 化 2 6 】



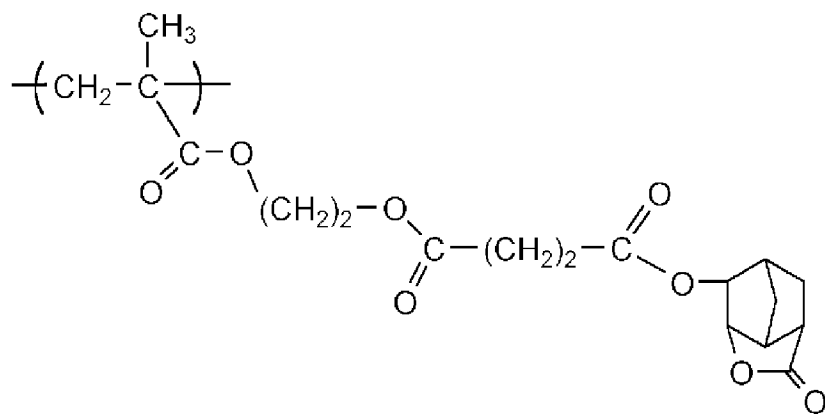
10



20



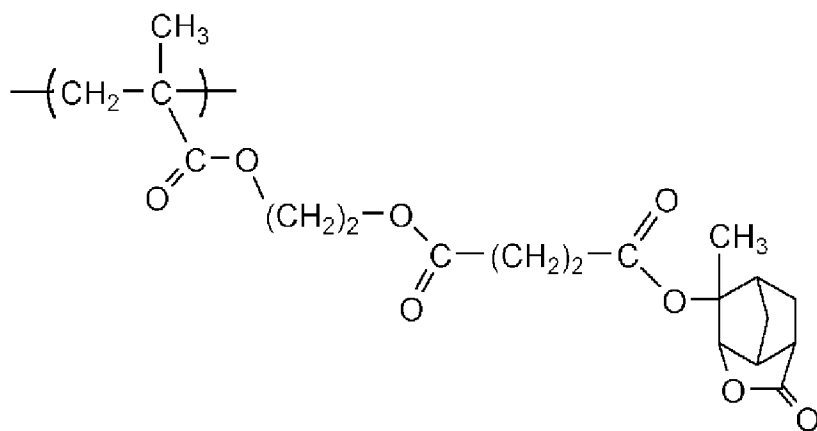
30



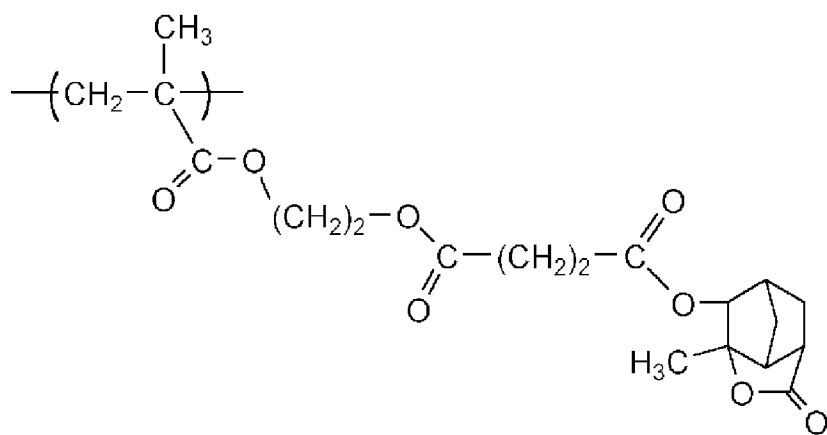
40

【 0 0 8 5 】

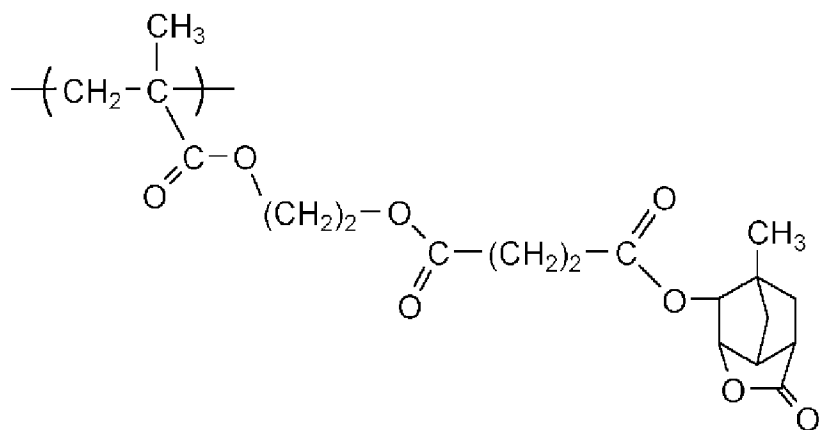
【 化 2 7 】



10



20

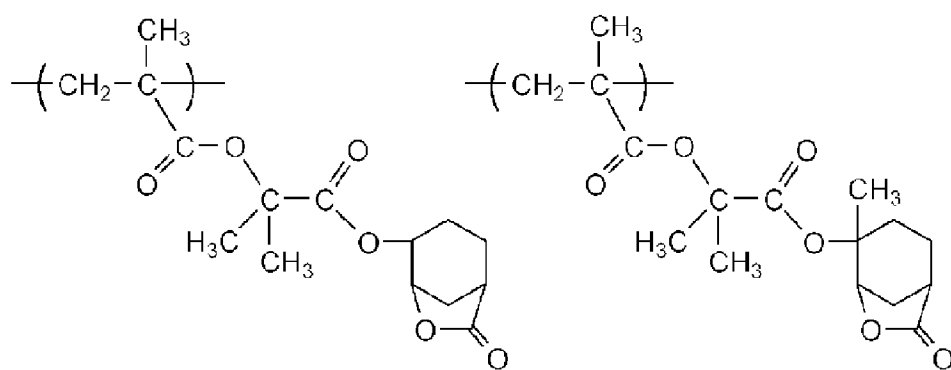


30

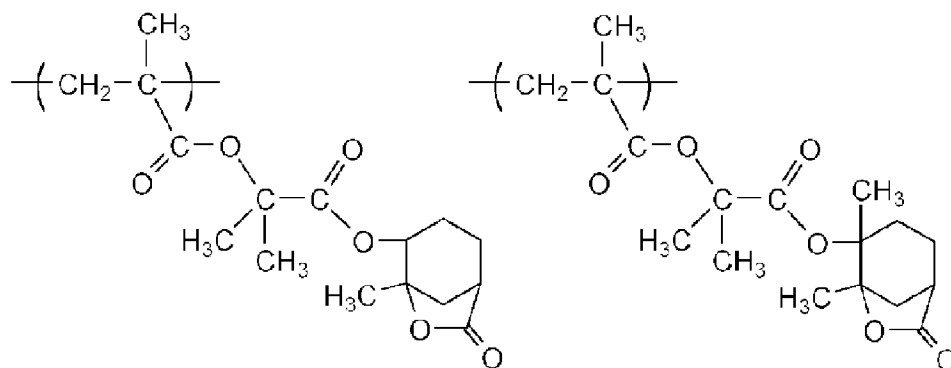
【 0 0 8 6 】

【 化 2 8 】

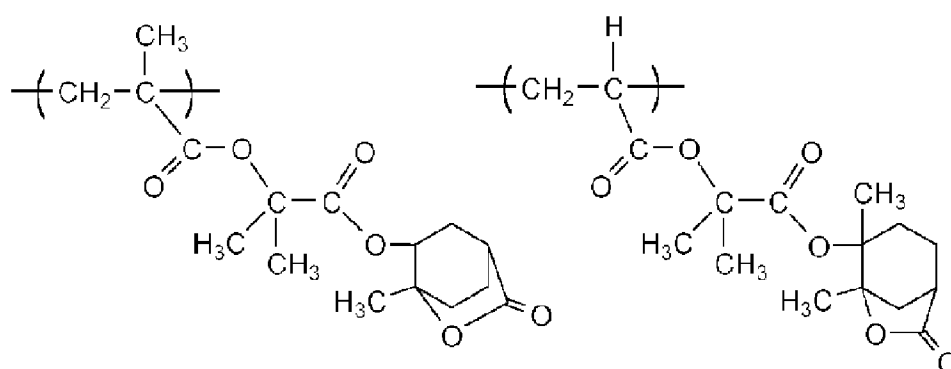
40



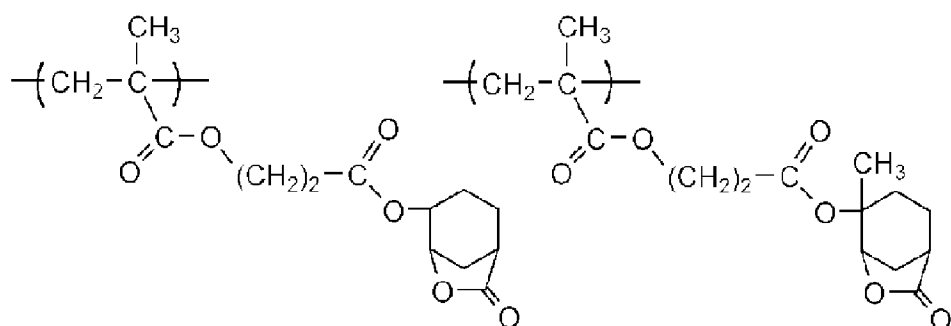
10



20



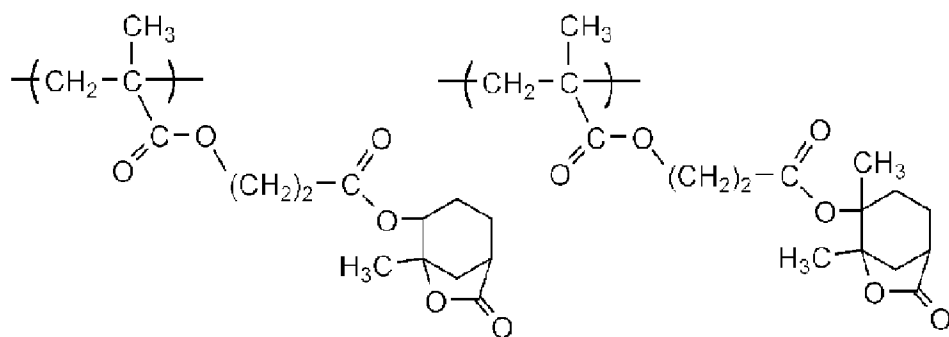
30



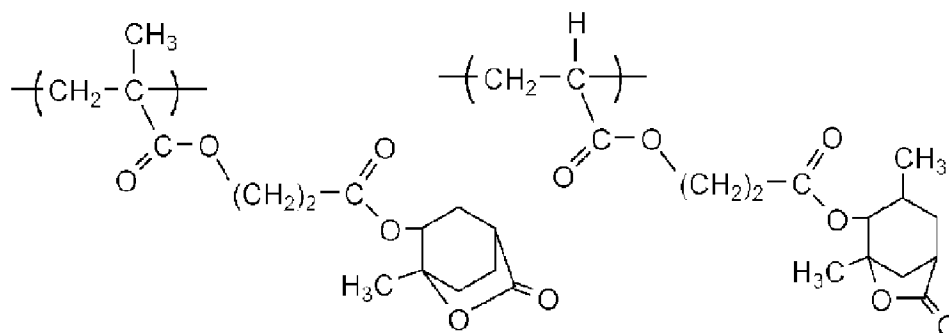
40

【 0 0 8 7 】

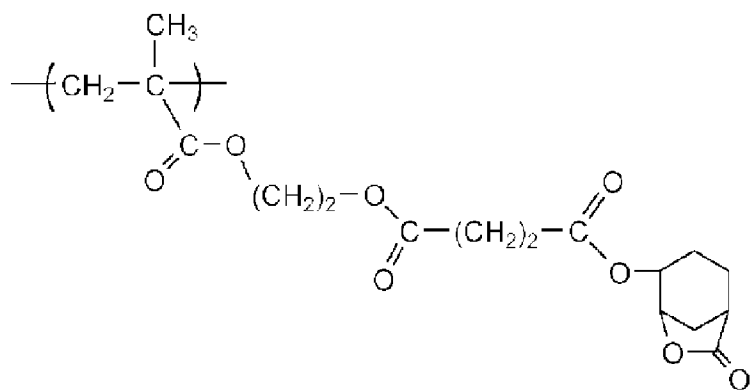
【 化 2 9 】



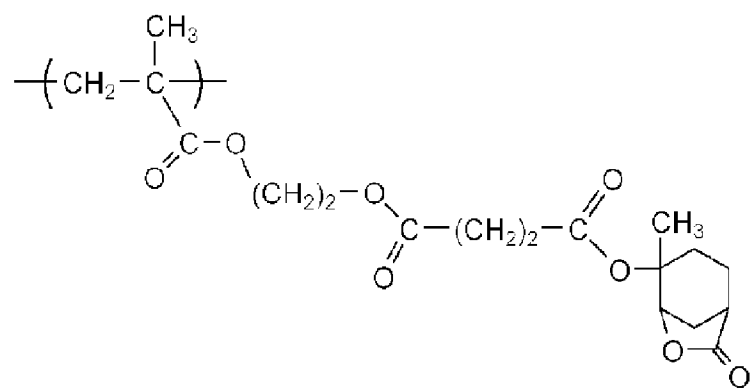
10



20



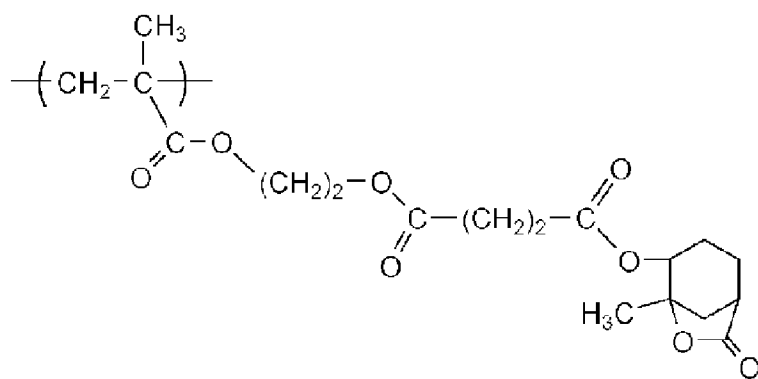
30



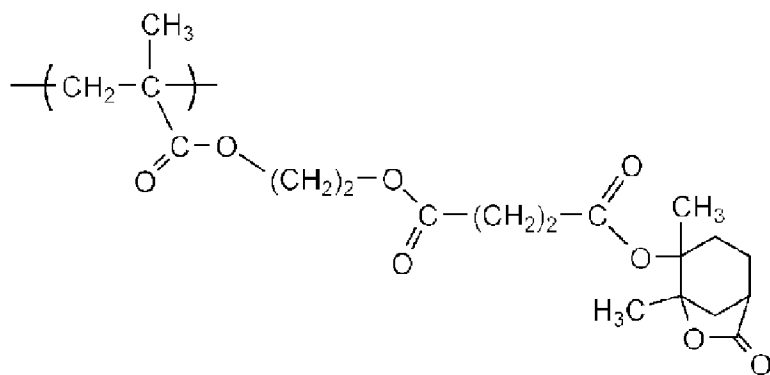
40

【 0 0 8 8 】

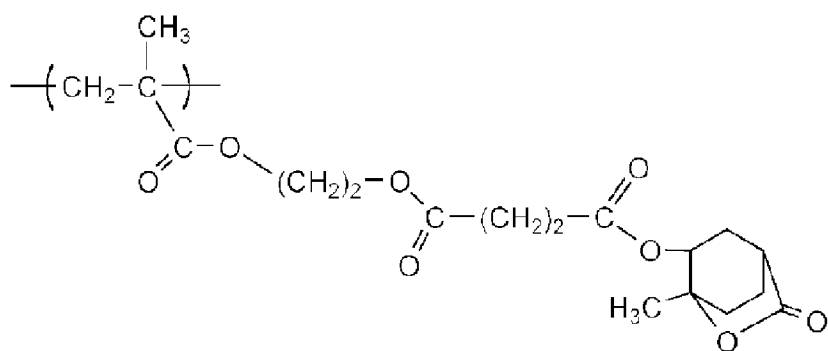
【 化 3 0 】



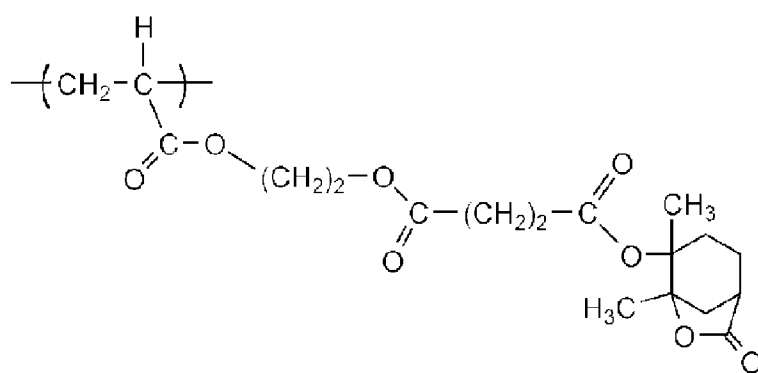
10



20



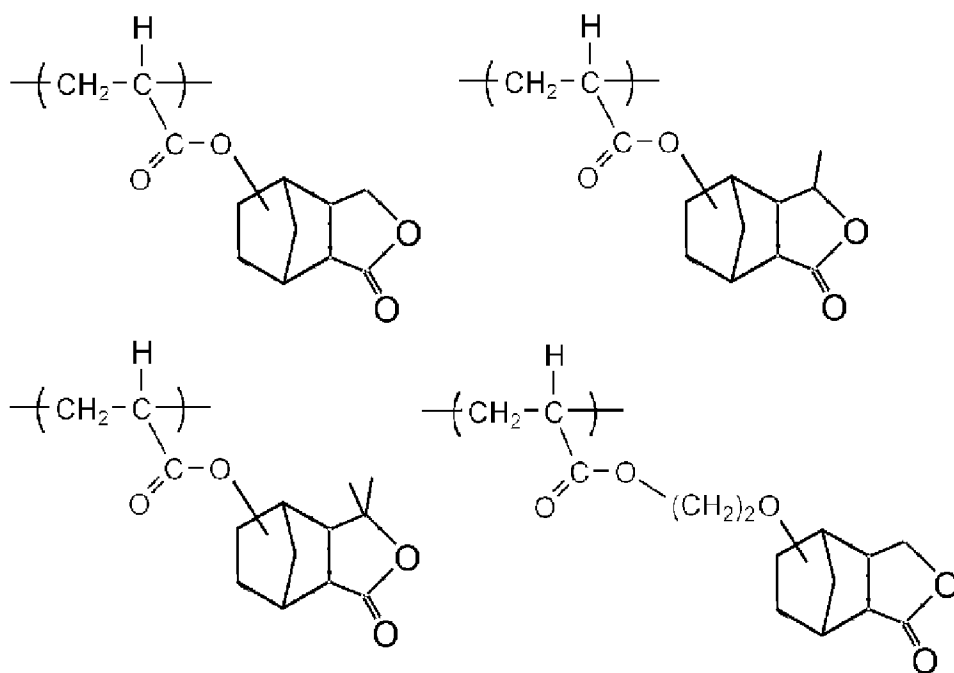
30



40

【 0 0 8 9 】

【 化 3 1 】



10

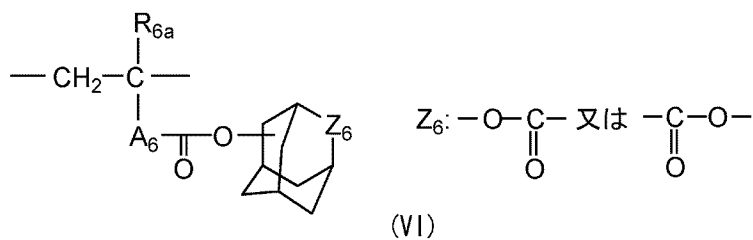
20

【0090】

アダマンタンラク톤を有する繰り返し単位としては、下記一般式（V I）で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【0091】

【化32】



30

【0092】

一般式（V I）において、 A_6 は単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

R_{6a} は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、シアノ基、又はハロゲン原子を表す。（但し、樹脂（A）が一般式（V I）で表される繰り返し単位を有する場合は、 R_{6a} は水素原子を表す。）

40

【0093】

一般式（V I）において、 A_6 のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



上記式中、 R_{nf} 、 R_{ng} は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げるこ

50

とができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。rは1～10の整数である。

【0094】

一般式(VI)において、A₆のシクロアルキレン基としては、炭素数3から10個のものが挙げられ、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基等を挙げることができる。

【0095】

Z₆を含む有橋式脂環式環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～4）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数1～5）、アシル基（例えば、ホルミル基、ベンゾイル基）、アシロキシ基（例えば、プロピルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基）、アルキル基（好ましくは炭素数1～4）、カルボキシ基、水酸基、アルキルスルホンルスルファモイル基（-CONHSO₂CH₃等）が挙げられる。尚、置換基としてのアルキル基は、更に水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～4）等で置換されていてもよい。

10

【0096】

一般式(VI)において、A₆に結合しているエステル基の酸素原子は、Z₆を含む有橋式脂環式環構造を構成する炭素原子のいずれの位置で結合してもよい。

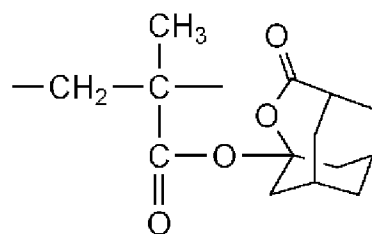
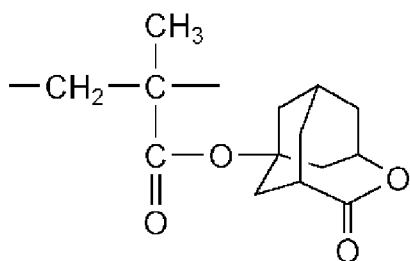
【0097】

以下に、一般式(VI)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

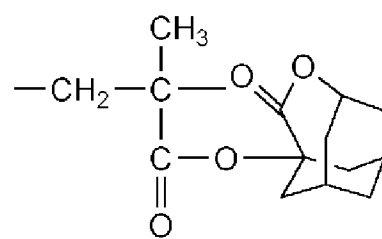
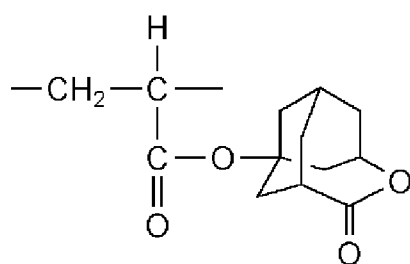
20

【0098】

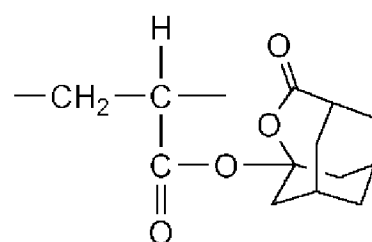
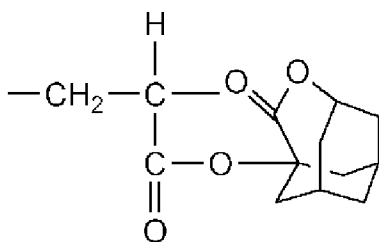
【化33】



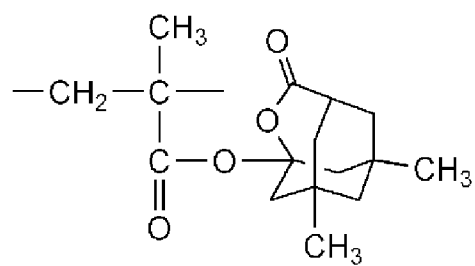
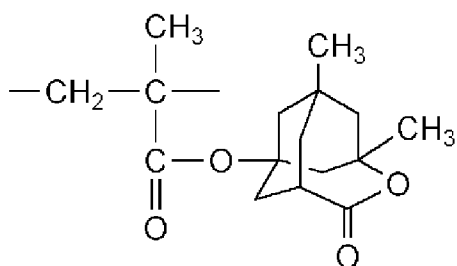
10



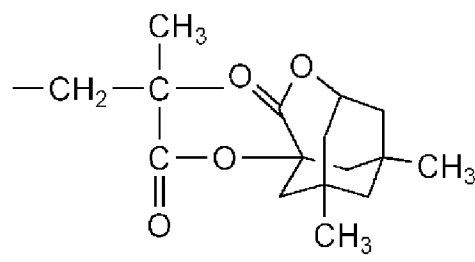
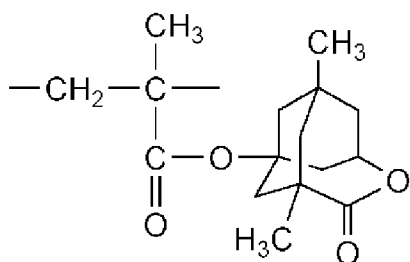
20



30

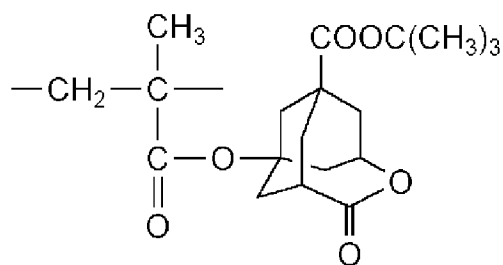
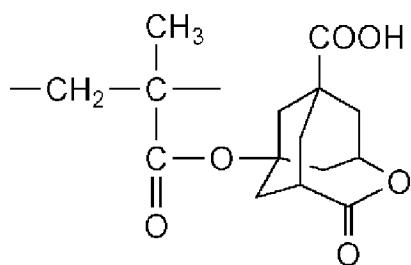


40

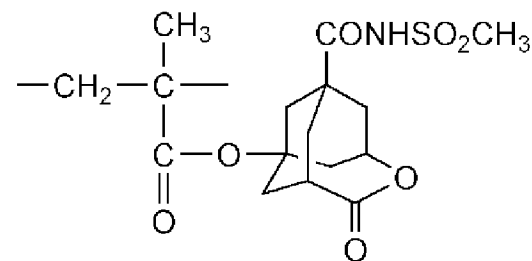
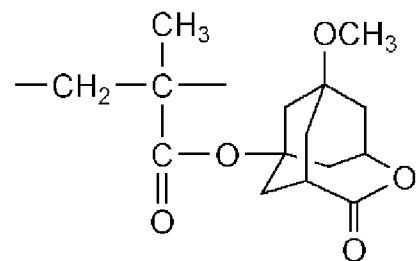
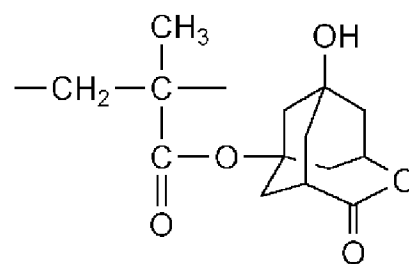
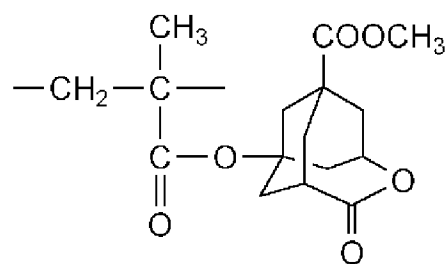


【 0 0 9 9 】

【 化 3 4 】



10



20

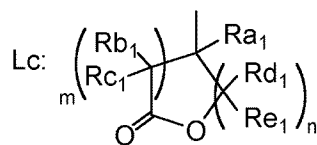
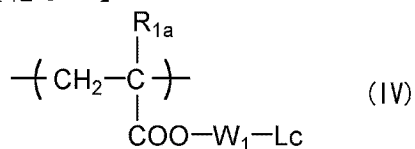
【 0 1 0 0 】

樹脂 (A) 及び (B) は、更に下記一般式 (I V) で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を含有することができる。

【 0 1 0 1 】

30

【 化 3 5 】



40

【 0 1 0 2 】

一般式 (I V) 中、 R_{1a} は、水素原子又はメチル基を表す。

(但し、樹脂 (A) が一般式 (I V) で表される繰り返し単位を有する場合は、 R_{1a} は水素原子を表す。)

W_1 は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

Ra_1 , Rb_1 , Rc_1 , Rd_1 , Re_1 は各々独立に、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。 m , n は各々独立に0~3の整数を表し、 $m+n$ は、2以上6以下である。

50

【0103】

$R_{a1} \sim R_{e1}$ の炭素数 1 ～ 4 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。

【0104】

一般式 (I V) において、 W_1 のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



上記式中、 R_f 、 R_g は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ～ 4 のものを挙げることができる。

ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

r_1 は 1 ～ 10 の整数である。

【0105】

上記アルキル基における更なる置換基としては、カルボキシル基、アシルオキシ基、シアノ基、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基が挙げられる。

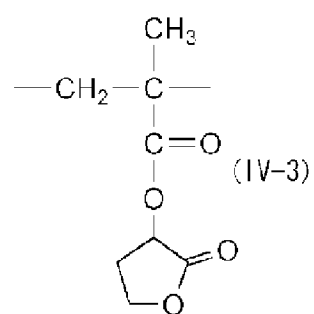
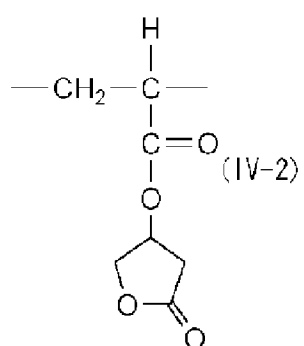
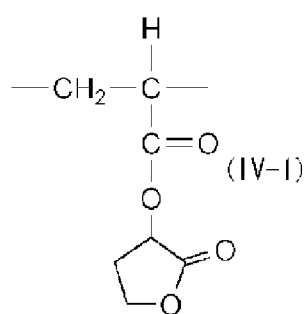
ここでアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等の低級アルキル基を挙げることができる。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。置換アルコキシ基の置換基としては、アルコキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ～ 4 のものを挙げることができる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0106】

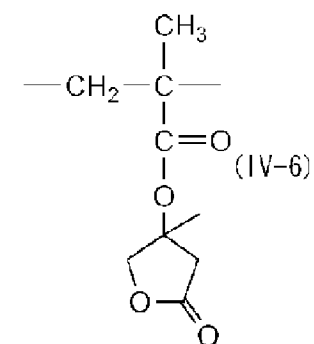
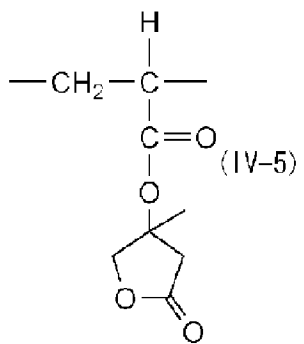
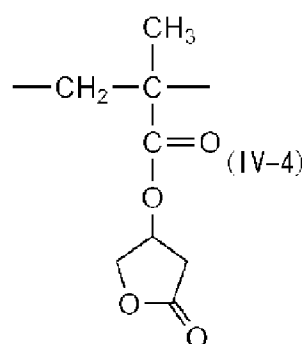
以下、一般式 (I V) で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0107】

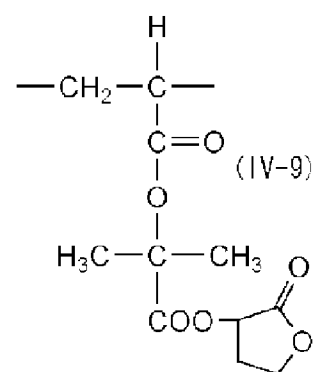
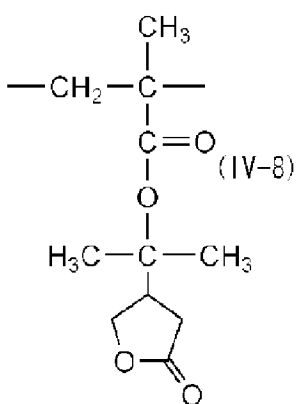
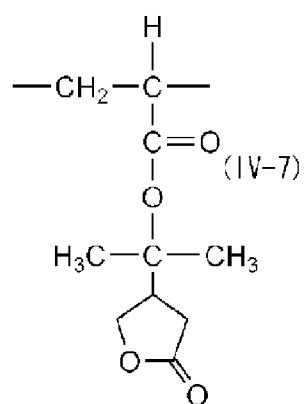
【化36】



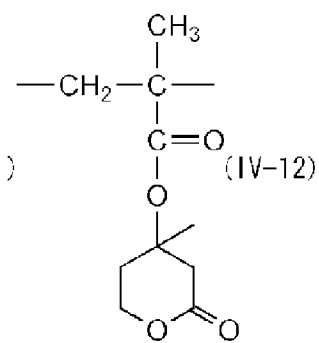
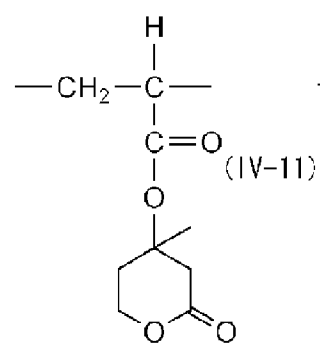
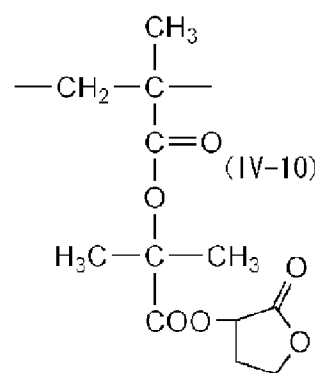
10



20



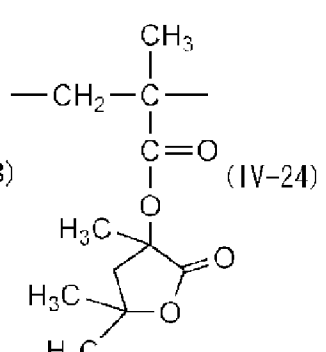
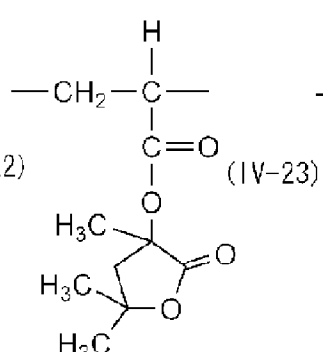
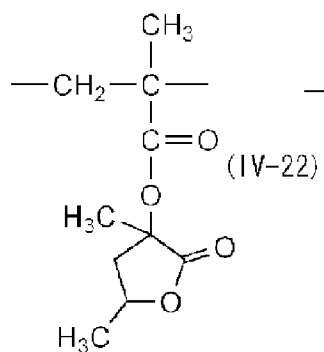
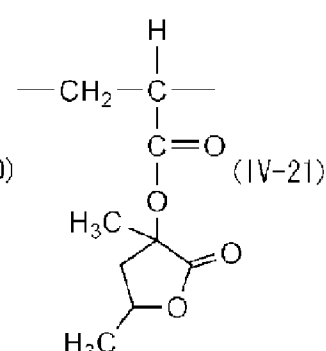
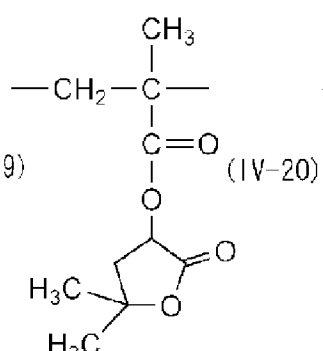
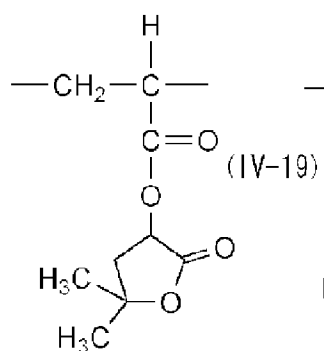
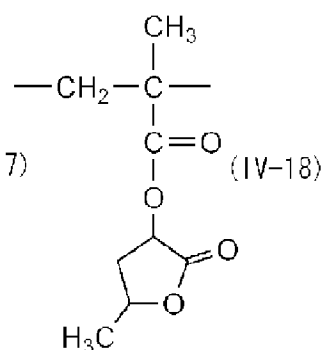
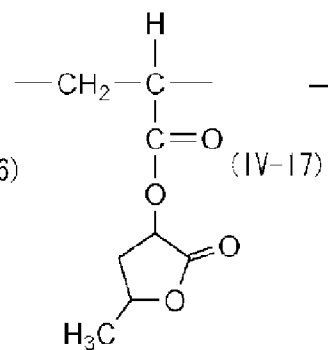
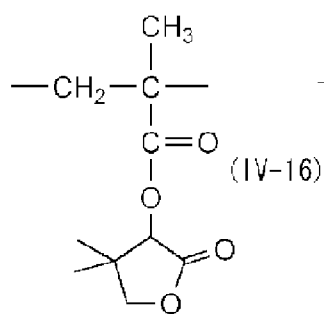
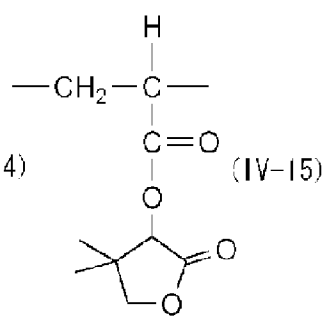
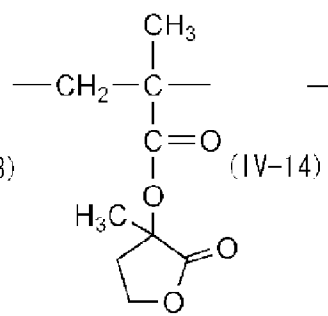
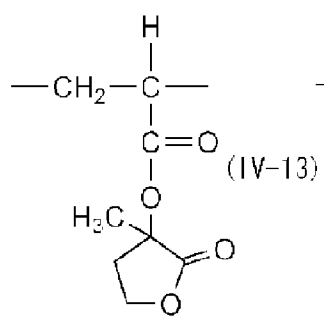
30



40

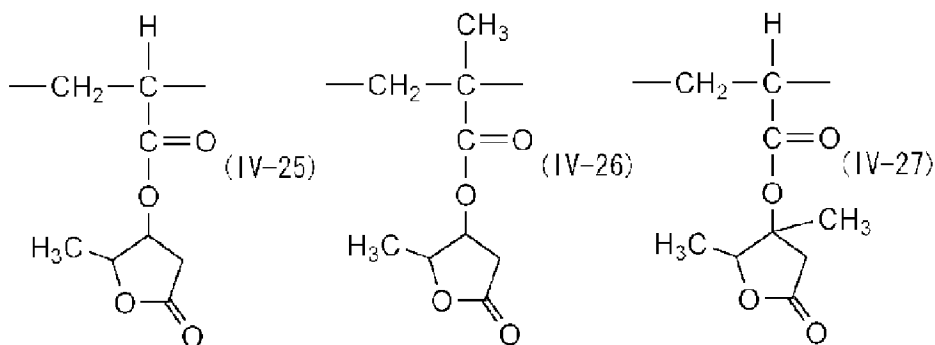
【 0 1 0 8 】

【 化 3 7 】

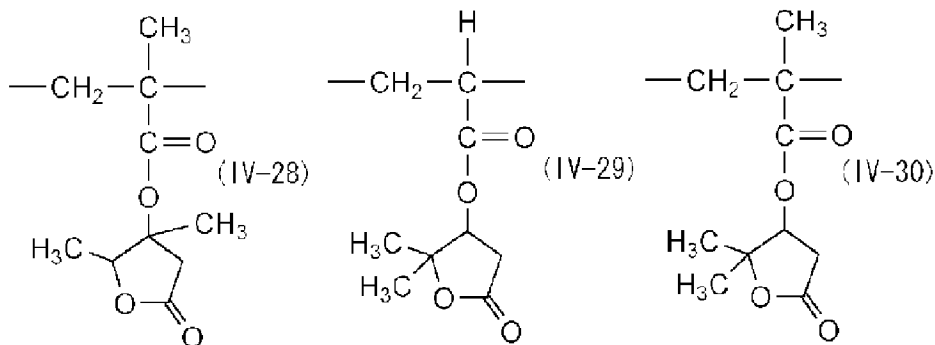


【 0 1 0 9 】

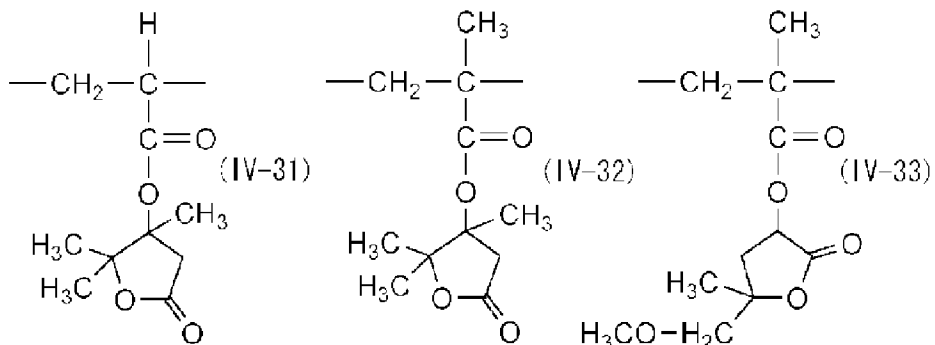
【 化 3 8 】



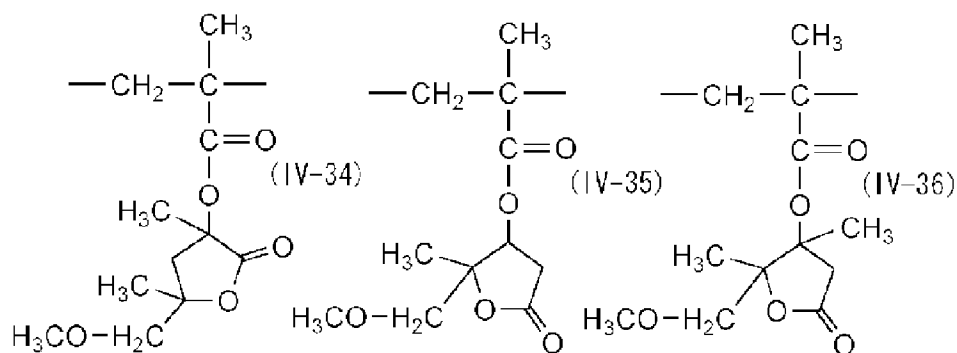
10



20



30



40

【 0 1 1 0 】

上記一般式（I V）の具体例において、露光マージンがより良好になるという点から（I V-17）～（I V-36）が好ましい。

【 0 1 1 1 】

樹脂（A）及び（B）が含有する他のアクリル酸エステル類としては、好ましくはアルキル基の炭素数が1～10のアルキルアクリレートであり、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-t-オクチル、クロル

50

エチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2,2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等を挙げることができる。

【0112】

樹脂(B)が含有しうる他のメタクリル酸エステル類としては、好ましくはアルキル基の炭素数が1~10のアルキルメタアクリレートであり、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、プロピルメタアクリレート、イソプロピルメタアクリレート、アミルメタアクリレート、ヘキシルメタアクリレート、シクロヘキシルメタアクリレート、オクチルメタアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタアクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタアクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタアクリレート、トリメチロールプロパンモノメタアクリレート、ペンタエリスリトールモノメタアクリレート、フルフリルメタアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタアクリレート等を挙げることができる。

10

【0113】

樹脂(A)及び(B)は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括あるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような、各種モノマーを溶解させ得る溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤(アゾ系開始剤、パーオキサイドなど)を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は20質量%以上であり、好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは40質量%以上である。反応温度は10℃~150℃であり、好ましくは30℃~120℃、さらに好ましくは50~100℃である。

20

【0114】

樹脂(A)中、酸分解性基を有するアクリル繰返し単位の含有率は、全繰返し単位中、20~70モル%が好ましく、より好ましくは24~65モル%、更に好ましくは28~60モル%である。

30

一般式(I)で表されるアクリル繰返し単位の含有率は、全繰返し単位中、20~70モル%が好ましく、より好ましくは24~65モル%、更に好ましくは28~60モル%である。

一般式(II)で表されるアクリル繰返し単位の含有率は、全繰返し単位中、20~70モル%が好ましく、より好ましくは24~60モル%、更に好ましくは28~60モル%である。

脂環ラクトン構造を有するアクリル繰返し単位の含有率は、全繰返し単位中、5~60モル%が好ましく、より好ましくは10~55モル%、更に好ましくは15~50モル%である。

40

上記3種の繰返し単位の総量は、全繰返し単位中、通常60~100モル%、好ましくは70~100モル%、より好ましくは80~100モル%である。

側鎖にラクトン構造を有するアクリル繰返し単位の含有量は、全繰返し単位中5~60モル%が好ましく、より好ましくは10~50モル%、更に好ましくは15~45モル%である。

【0115】

樹脂(B)中、一般式(I)で表される(メタ)アクリル繰返し単位などの酸分解性基を含有する繰返し単位の含有率は、全繰返し単位中、総量として、20~55モル%が好ましく、より好ましくは24~50モル%、更に好ましくは28~45モル%である。

。

50

一般式 (I I) で表される (メタ) アクリル繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位中、1 ~ 30 モル % が好ましく、より好ましくは 5 ~ 25 モル %、更に好ましくは 10 ~ 20 モル % である。

脂環ラクトン構造を有する (メタ) アクリル繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中 5 ~ 60 モル % が好ましく、より好ましくは 10 ~ 55 モル %、更に好ましくは 15 ~ 50 モル % である。

側鎖にラクトン構造を有する (メタ) アクリル繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中 5 ~ 60 モル % が好ましく、より好ましくは 10 ~ 50 モル %、更に好ましくは 15 ~ 45 モル % である。

【0116】

〔3〕 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 (B 成分)

本発明のレジスト組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 (光酸発生剤) を含有する。

【0117】

本発明で使用される光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光 (400 ~ 200 nm の紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g 線、h 線、i 線、KrF エキシマレーザー光)、ArF エキシマレーザー光、電子線、X 線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0118】

また、その他の本発明に用いられる光酸発生剤としては、たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属 / 有機ハロゲン化物、o-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケトスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。

また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物を用いることができる。

【0119】

さらに V. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329 (1970)、米国特許第 3, 779, 778 号、欧州特許第 126, 712 号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

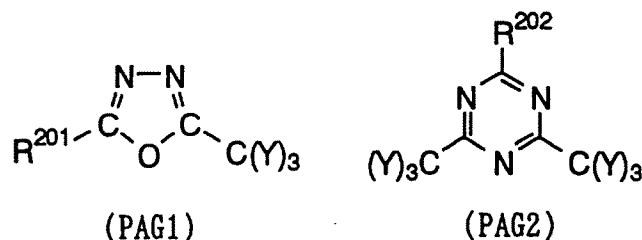
【0120】

上記活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に併用される他の光酸発生剤について以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式 (PAG1) で表されるオキサゾール誘導体又は一般式 (PAG2) で表される S-トリアジン誘導体。

【0121】

【化39】



10

20

30

40

50

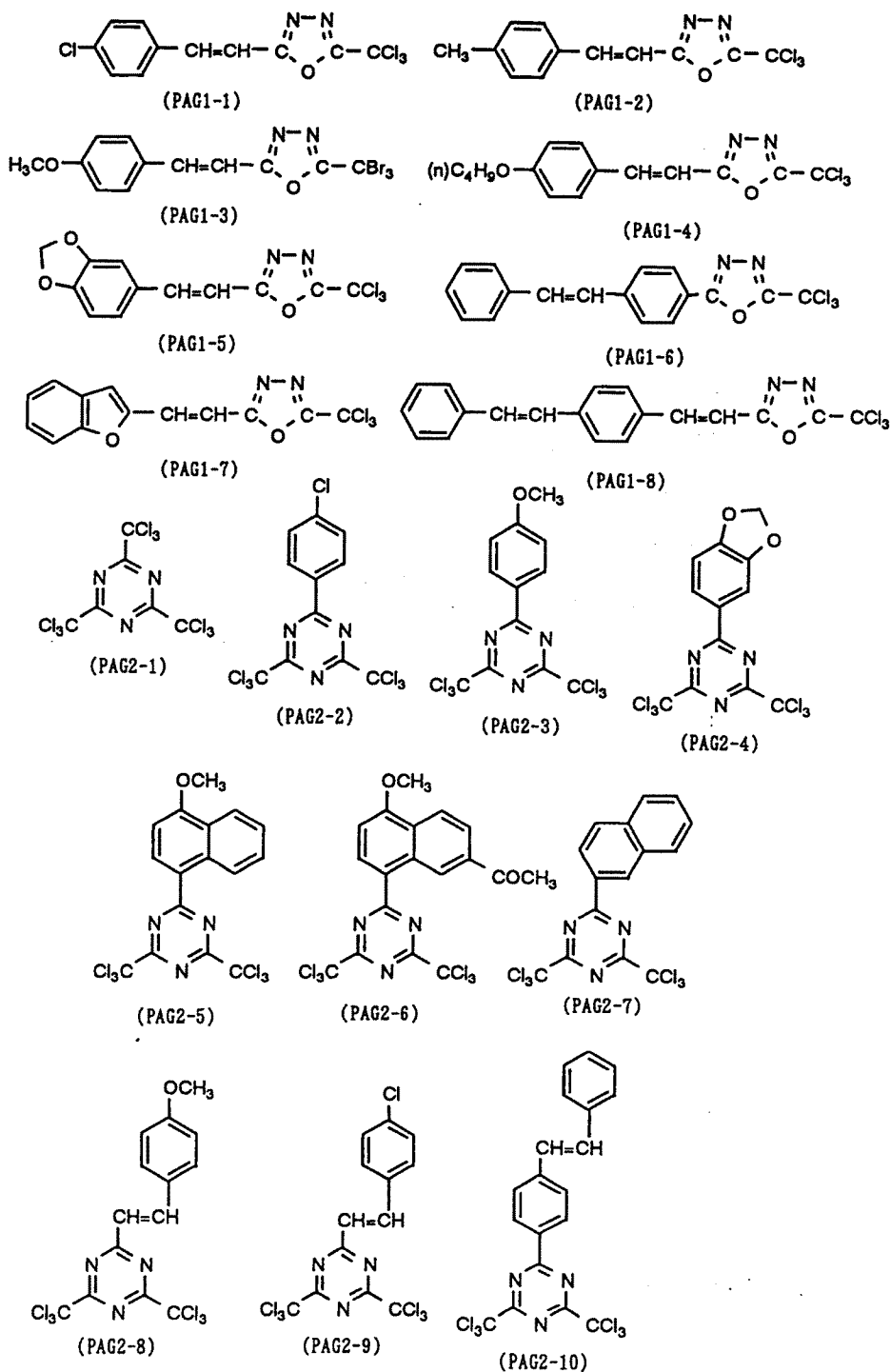
【 0 1 2 2 】

式中、 R^{201} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-C(Y)_3$ を示す。Y は塩素原子又は臭素原子を示す。

具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【 0 1 2 3 】

【 化 4 0 】



【 0 1 2 4 】

(2) 下記的一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、又は一般式 (PAG4) で

10

20

30

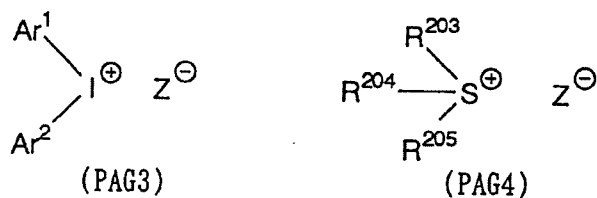
40

50

表されるスルホニウム塩。

【0125】

【化41】



10

【0126】

ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。

R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

【0127】

Z^- は、対アニオンを示し、例えば BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

20

【0128】

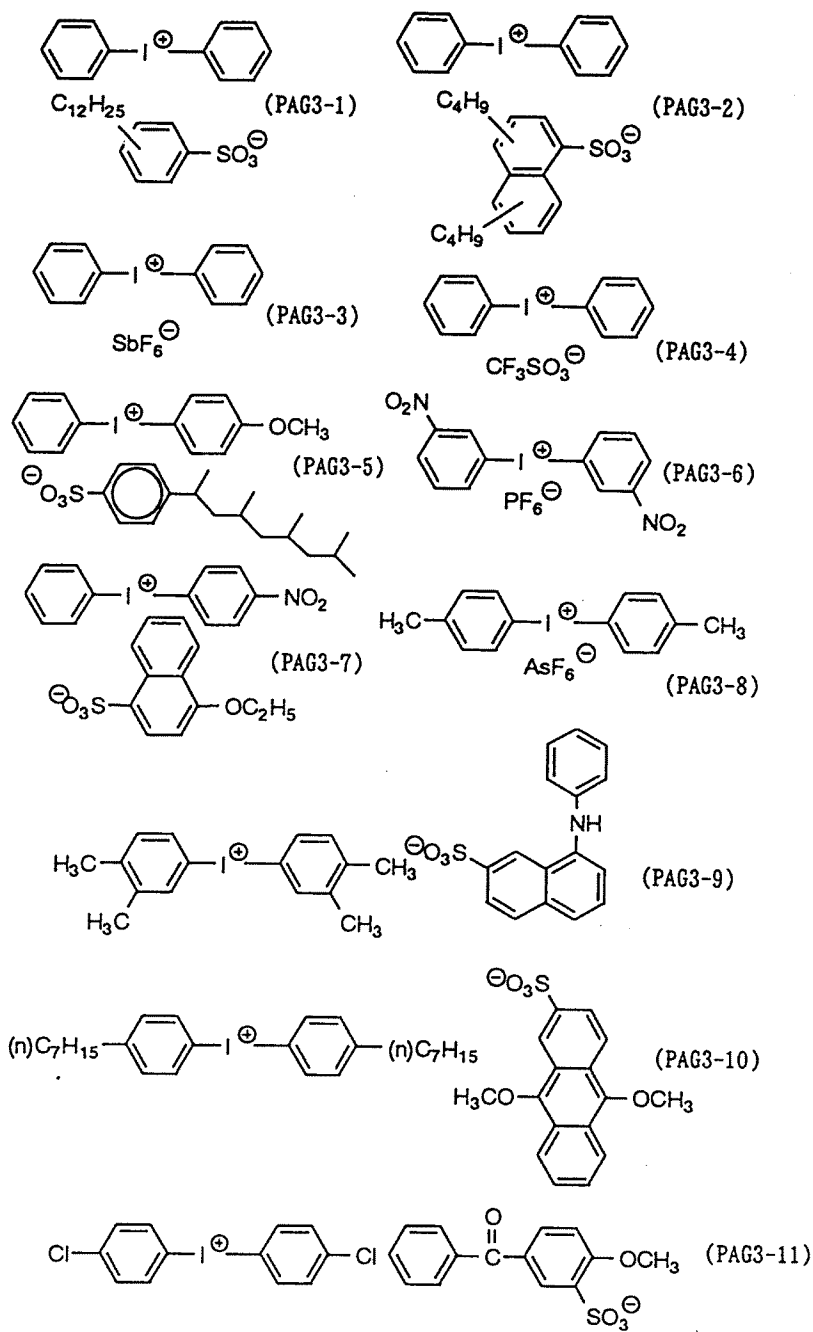
また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つ及び Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0129】

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0130】

【化42】



10

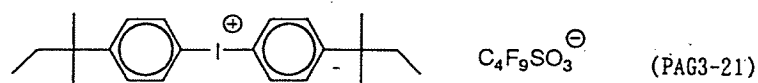
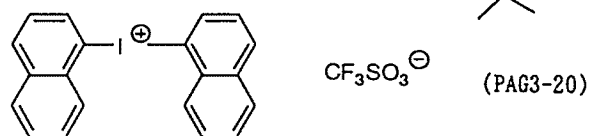
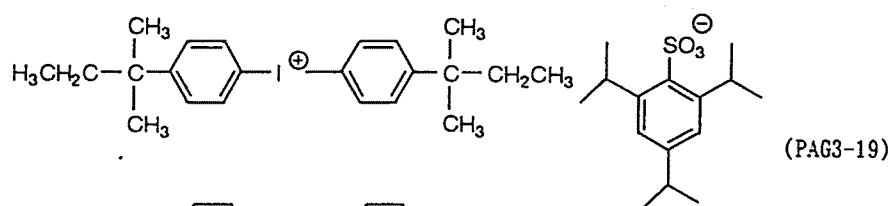
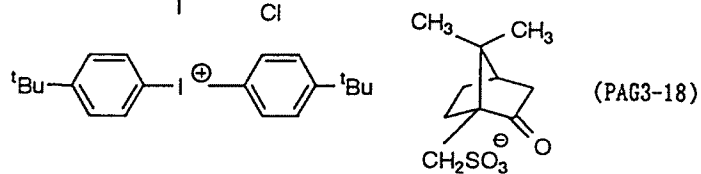
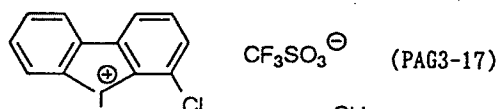
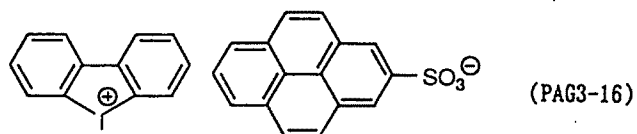
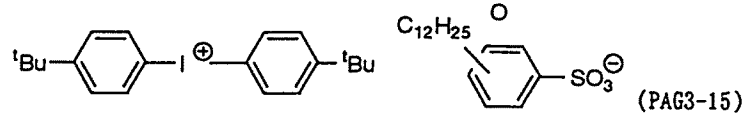
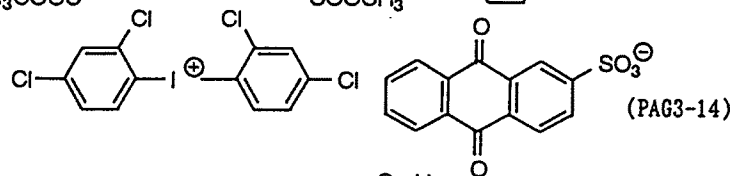
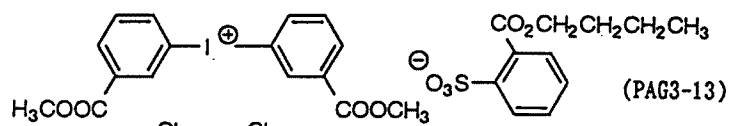
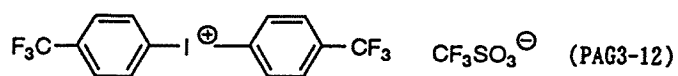
20

30

【 0 1 3 1 】

【 化 4 3 】

40



【 0 1 3 2 】

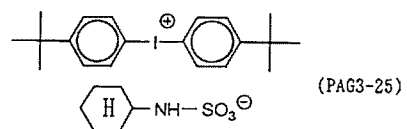
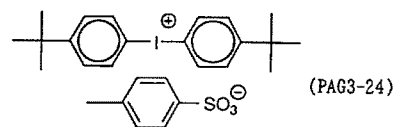
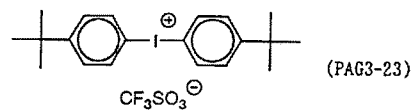
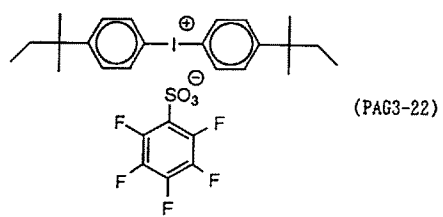
【 化 4 4 】

10

20

30

40

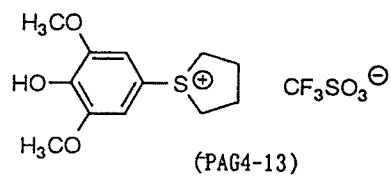
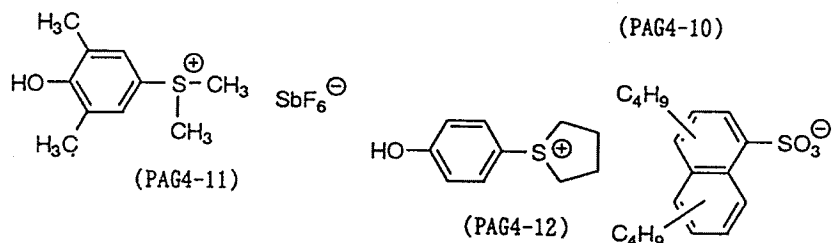
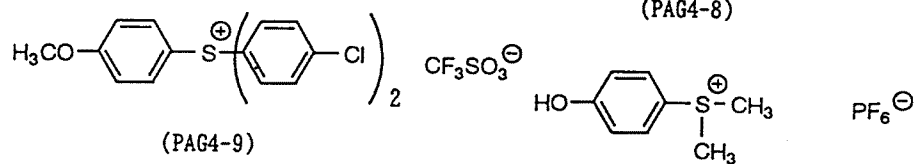
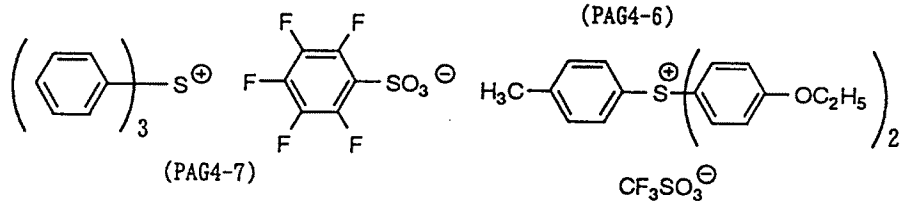
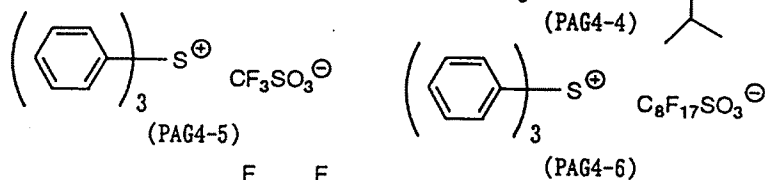
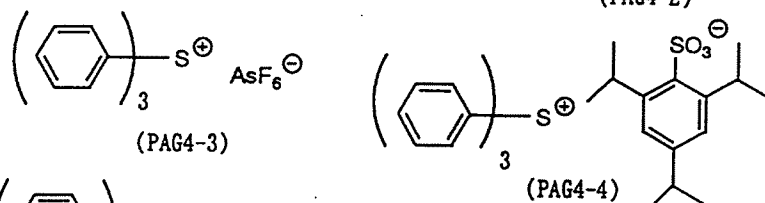
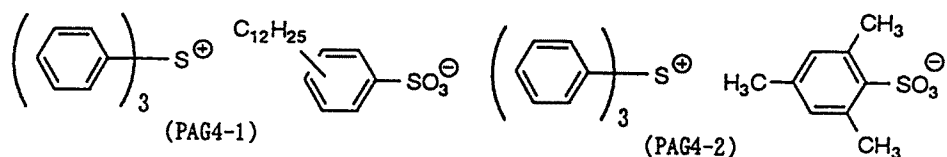


10

20

【 0 1 3 3 】

【 化 4 5 】



【 0 1 3 4 】

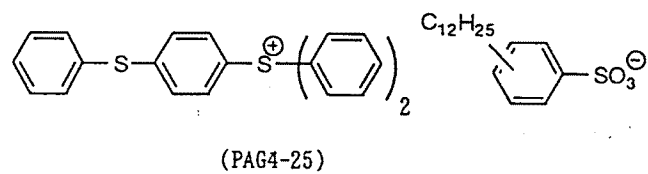
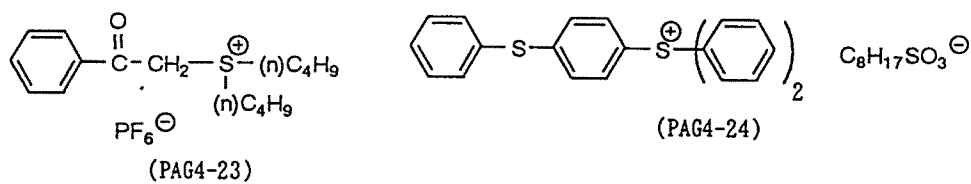
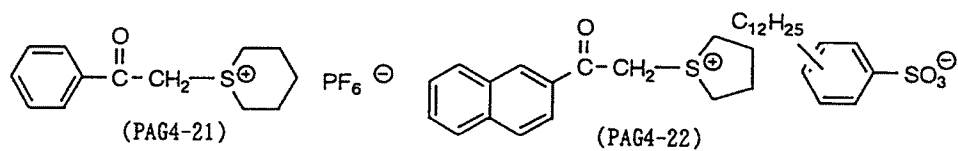
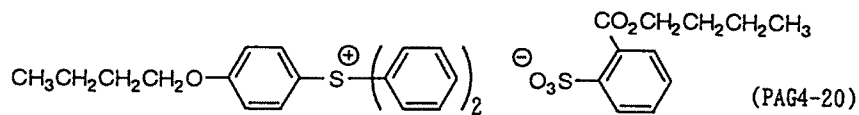
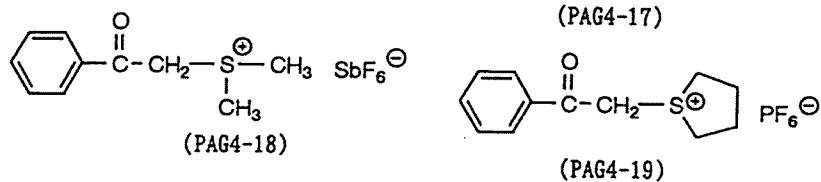
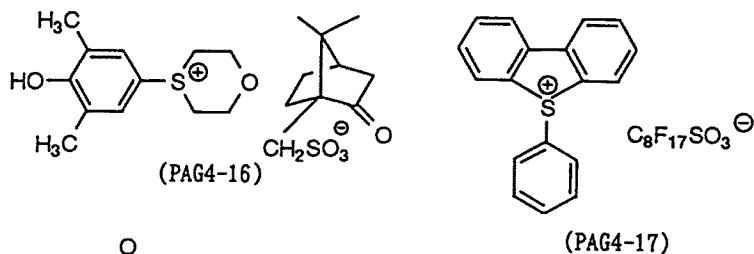
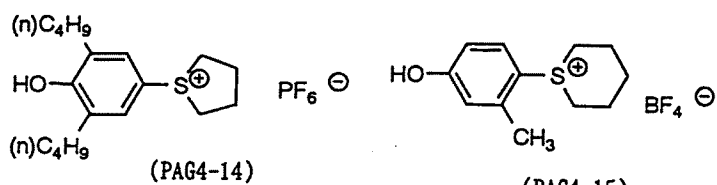
【 化 4 6 】

10

20

30

40



【 0 1 3 5 】

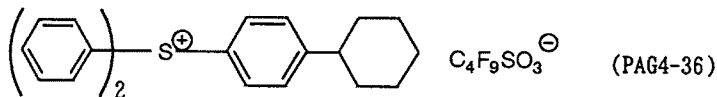
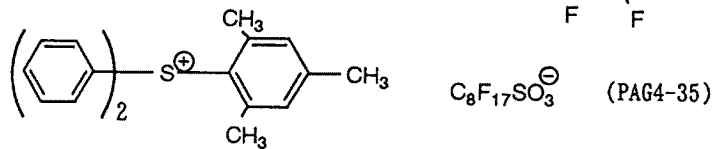
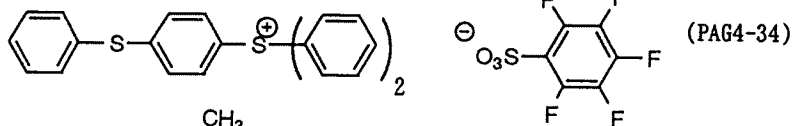
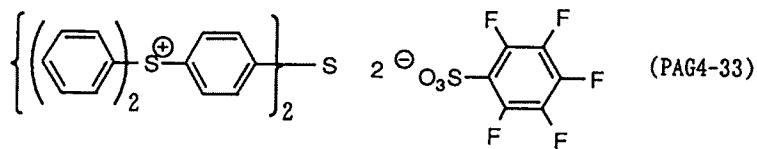
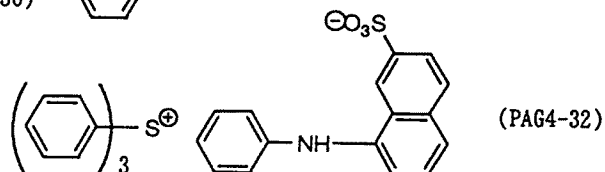
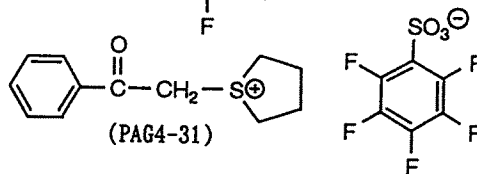
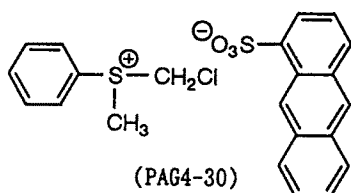
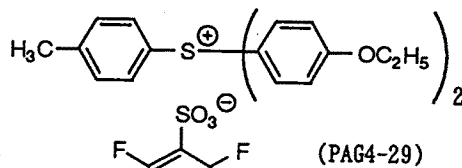
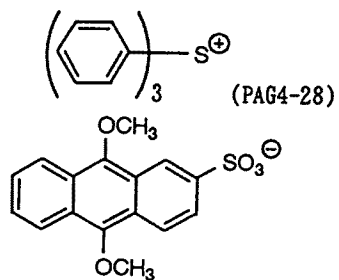
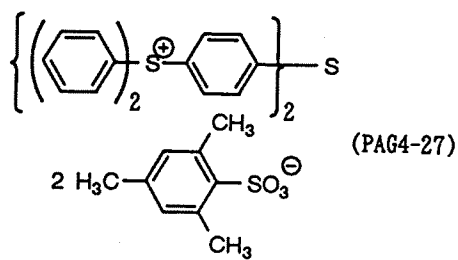
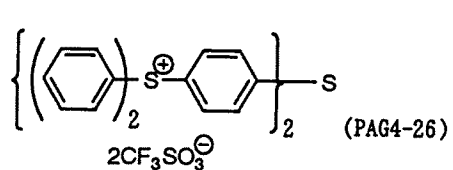
【 化 4 7 】

10

20

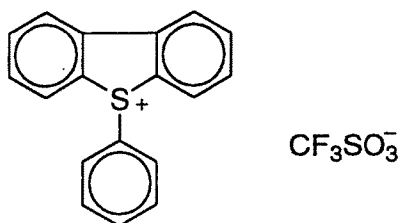
30

40



【 0 1 3 6 】
【 化 4 8 】

PAG4-37



10

20

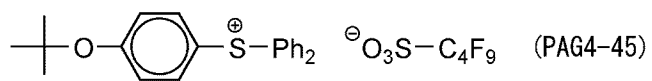
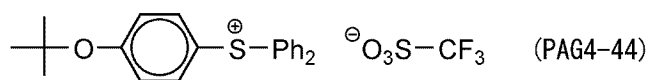
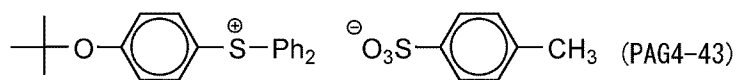
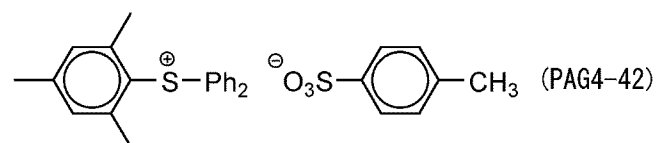
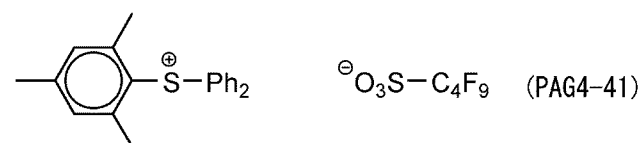
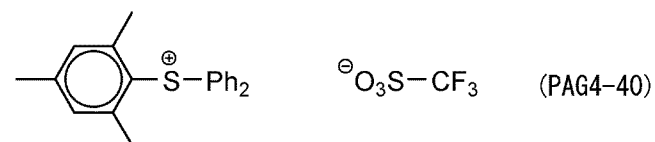
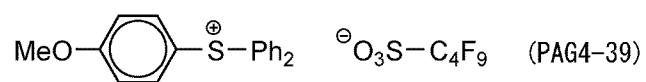
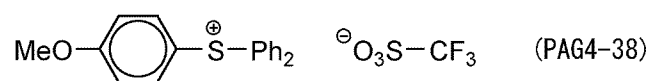
30

40

50

【 0 1 3 7 】

【 化 4 9 】



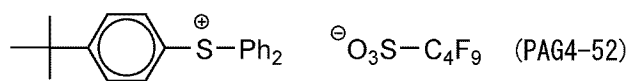
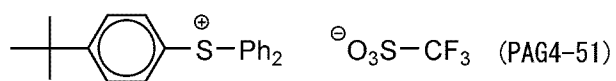
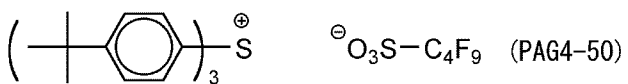
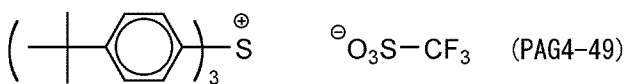
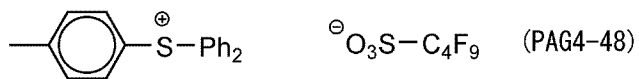
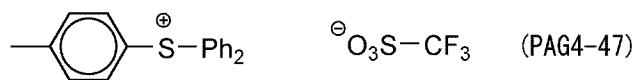
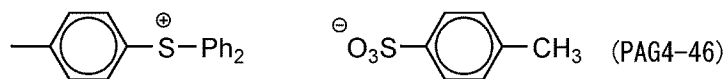
【 0 1 3 8 】

【 化 5 0 】

10

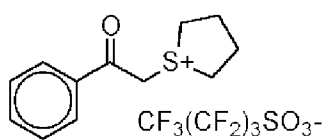
20

30

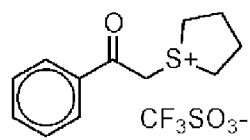


【 0 1 3 9 】

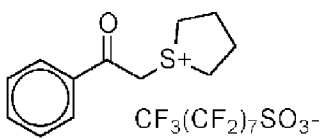
【 化 5 1 】



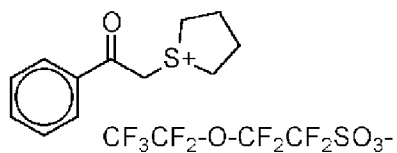
(PAG 4-53)



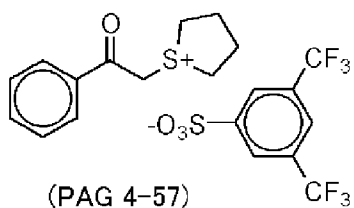
(PAG 4-54)



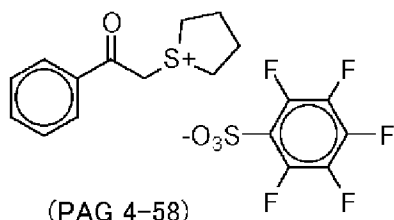
(PAG 4-55)



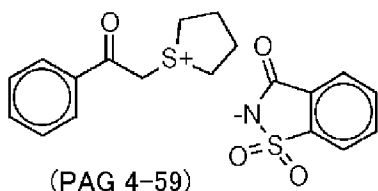
(PAG 4-56)



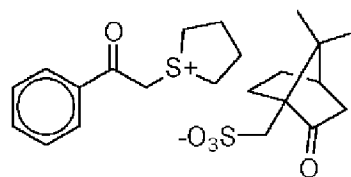
(PAG 4-57)



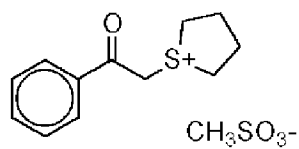
(PAG 4-58)



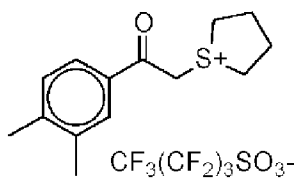
(PAG 4-59)



(PAG 4-60)



(PAG 4-61)



(PAG 4-62)

【 0 1 4 0 】

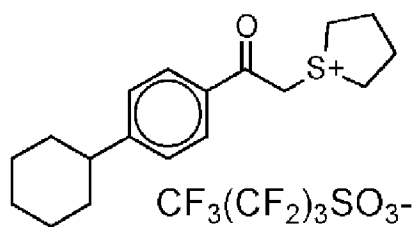
【 化 5 2 】

10

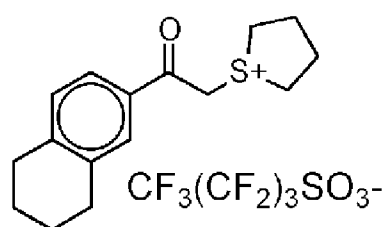
20

30

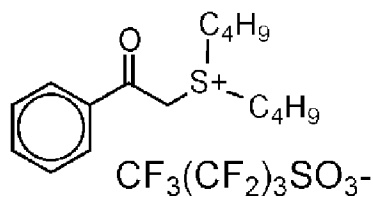
40



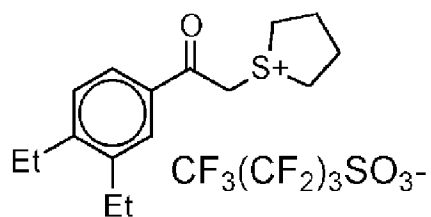
(PAG 4-63)



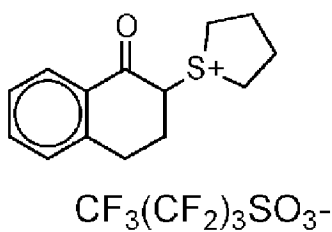
(PAG 4-64)



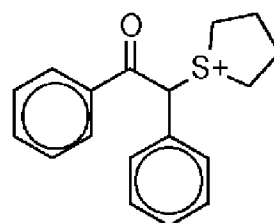
(PAG 4-65)



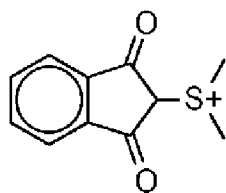
(PAG 4-66)



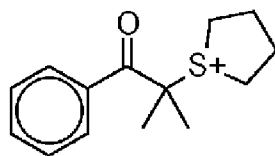
(PAG 4-67)



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-68)



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-69)



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-70)

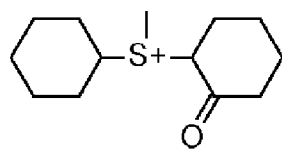
【 0 1 4 1 】
【 化 5 3 】

10

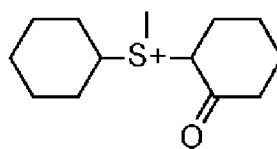
20

30

40

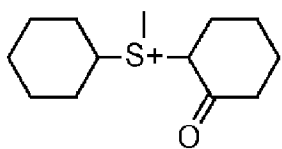


CF_3SO_3^-
(PAG 4-71)

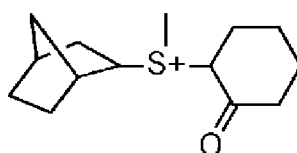


$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-72)

10

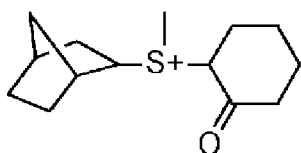


$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-73)

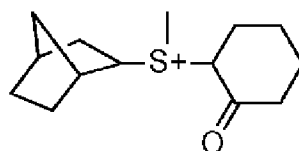


CF_3SO_3^-
(PAG 4-74)

20

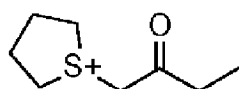


$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-75)

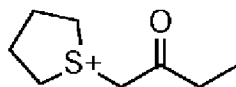


$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-76)

30

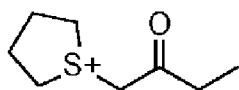


CF_3SO_3^-
(PAG 4-77)

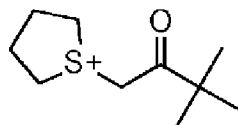


$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-78)

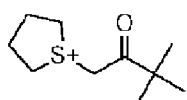
40



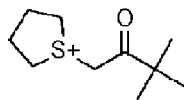
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-79)



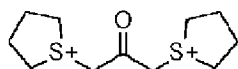
CF_3SO_3^-
(PAG 4-80)


 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$

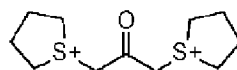
(PAG 4-81)


 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$

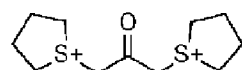
(PAG 4-82)


 $2 \text{ CF}_3\text{SO}_3^-$

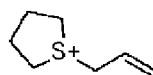
(PAG 4-83)


 $2 \text{ CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$

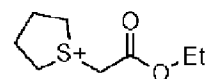
(PAG 4-84)


 $2 \text{ CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$

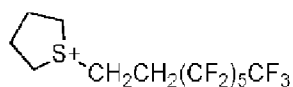
(PAG 4-85)


 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$

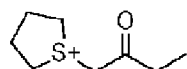
(PAG 4-86)


 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$

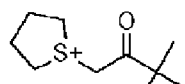
(PAG 4-87)


 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$

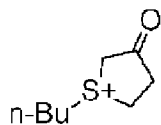
(PAG 4-88)


 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$

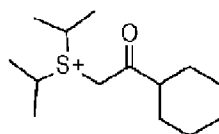
(PAG 4-89)


 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$

(PAG 4-90)


 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$

(PAG 4-91)


 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$

(PAG 4-92)

【 0 1 4 3 】

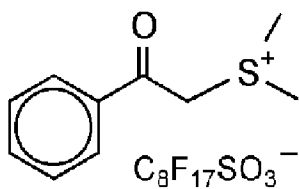
【 化 5 5 】

10

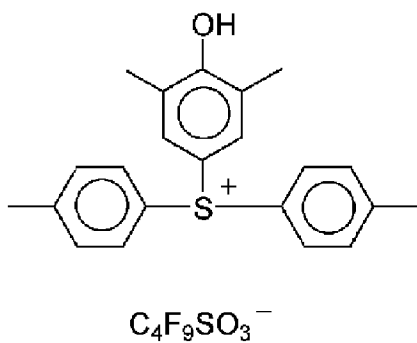
20

30

40



(PAG4-93)

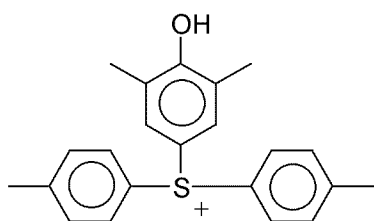


(PAG4-94)

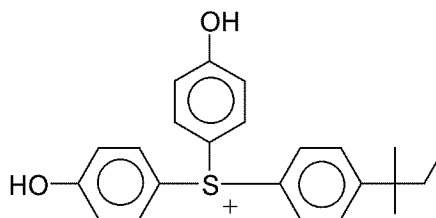
10

【 0 1 4 4 】

【 化 5 6 】



(PAG4-95)



(PAG4-96)

20

30

【 0 1 4 5 】

上記において、Phはフェニル基を表す。

一般式 (PAG3)、(PAG4) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

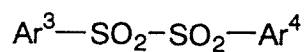
【 0 1 4 6 】

(3) 下記一般式 (PAG5) で表されるジスルホン誘導体又は一般式 (PAG6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

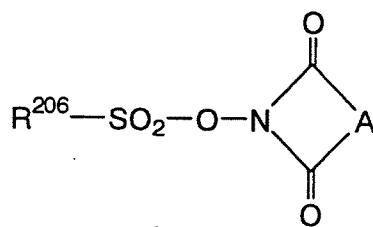
【 0 1 4 7 】

【 化 5 7 】

40



(PAG5)



(PAG6)

【 0 1 4 8 】

50

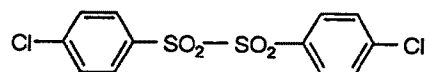
式中、 Ar^3 、 Ar^4 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{20} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。A は置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

【0149】

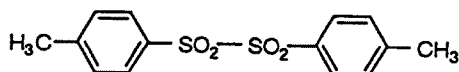
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0150】

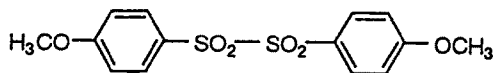
【化58】



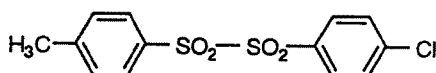
(PAG5-1)



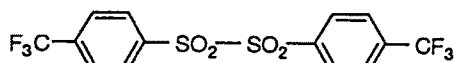
(PAG5-2)



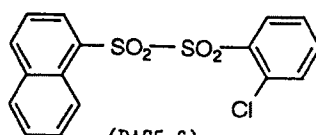
(PAG5-3)



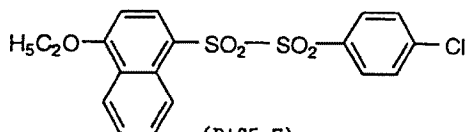
(PAG5-4)



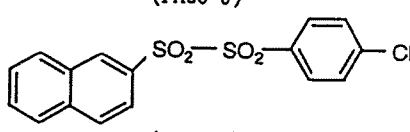
(PAG5-5)



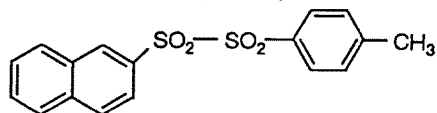
(PAG5-6)



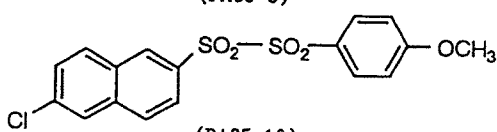
(PAG5-7)



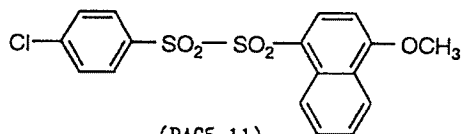
(PAG5-8)



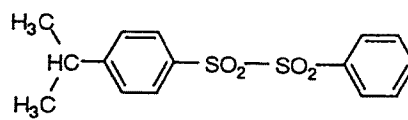
(PAG5-9)



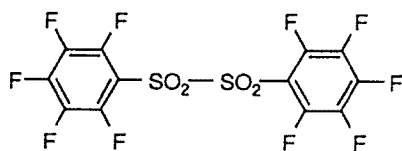
(PAG5-10)



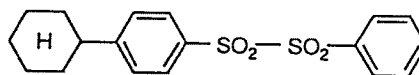
(PAG5-11)



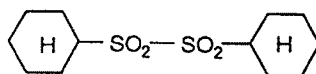
(PAG5-12)



(PAG5-13)



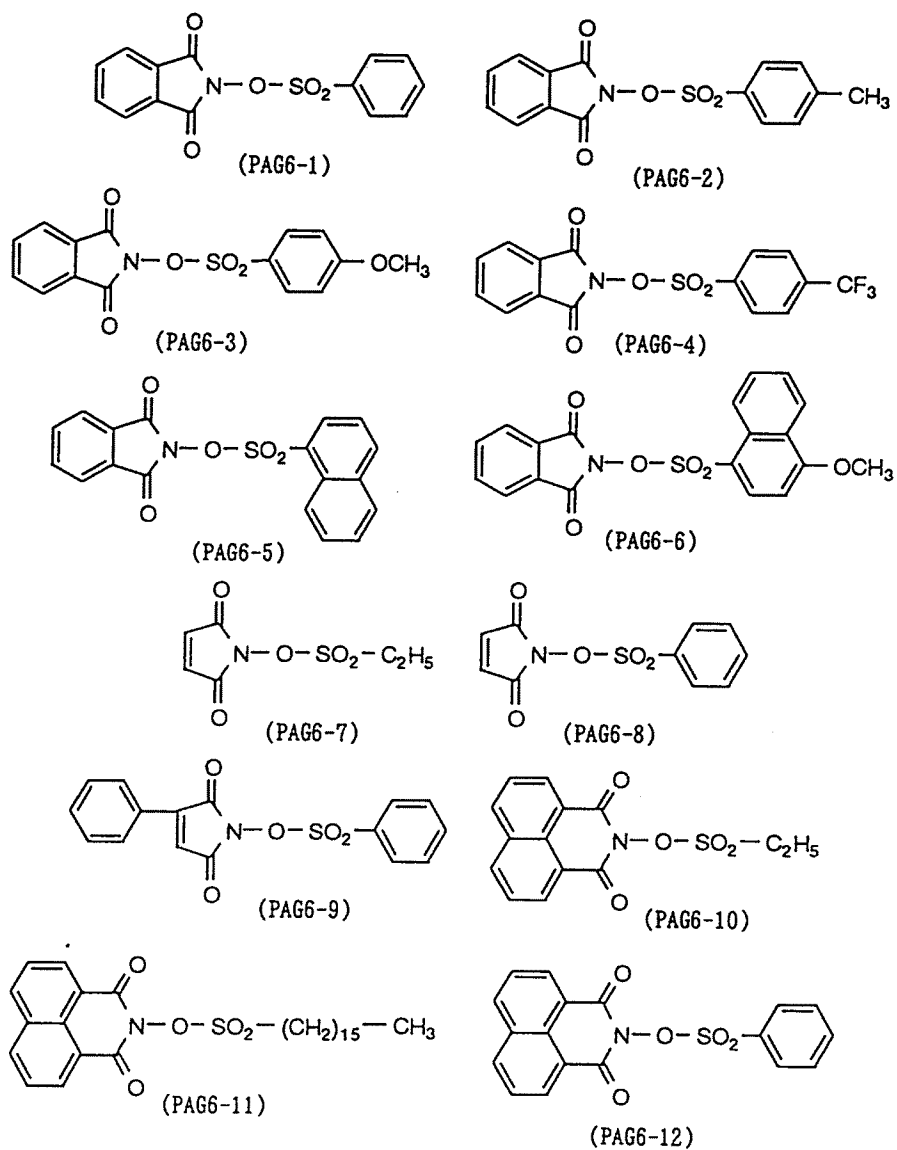
(PAG5-14)



(PAG5-15)

【0151】

【化59】



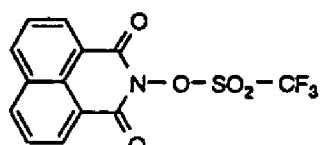
10

20

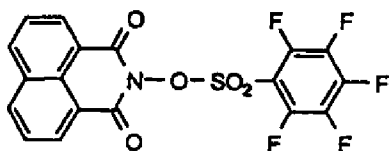
30

【 0 1 5 2 】

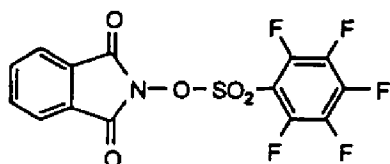
【 化 6 0 】



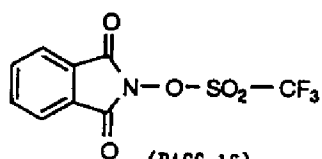
(PAG6-13)



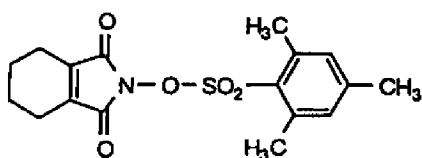
(PAG6-14)



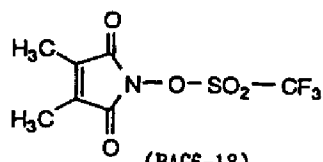
(PAG6-15)



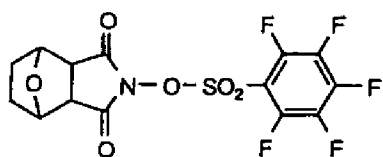
(PAG6-16)



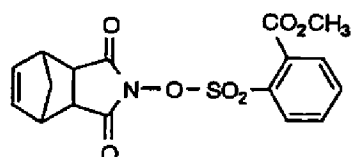
(PAG6-17)



(PAG6-18)



(PAG6-19)



(PAG6-20)

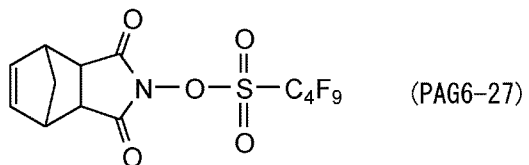
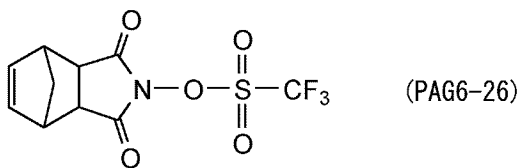
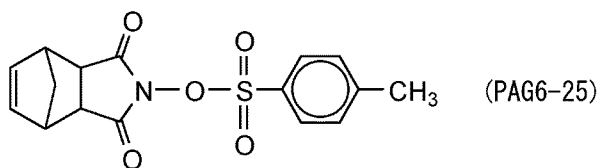
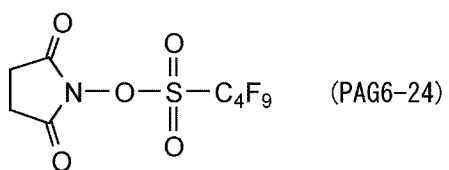
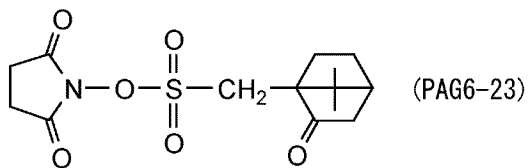
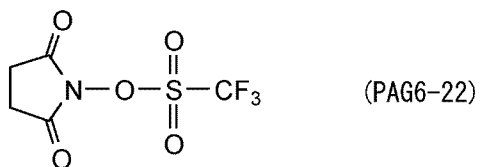
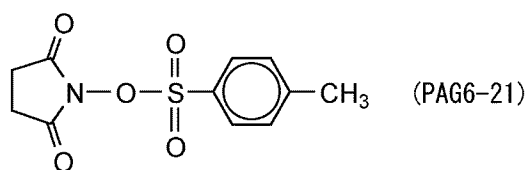
【 0 1 5 3 】

【 化 6 1 】

10

20

30



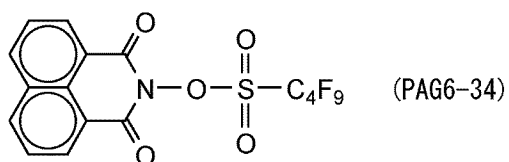
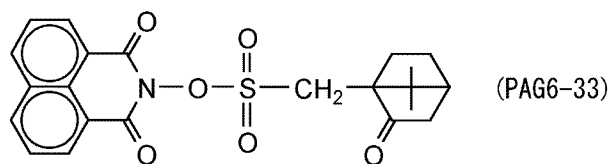
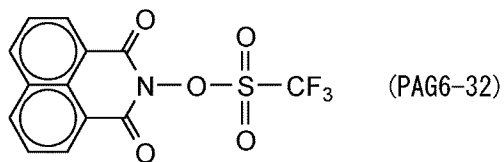
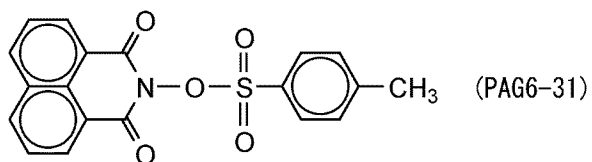
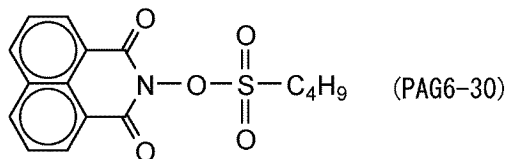
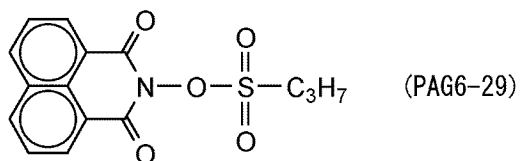
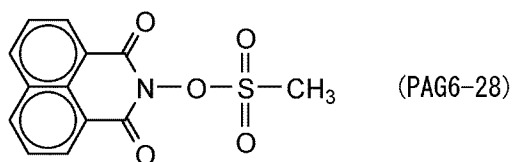
【 0 1 5 4 】

【 化 6 2 】

10

20

30

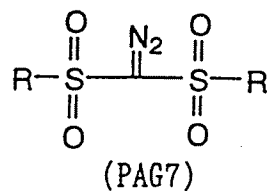


【 0 1 5 5 】

(4) 下記一般式 (PAG7) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【 0 1 5 6 】

【 化 6 3 】



【 0 1 5 7 】

ここで R は、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を

10

20

30

40

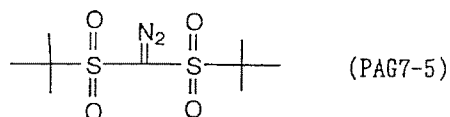
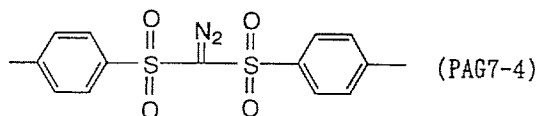
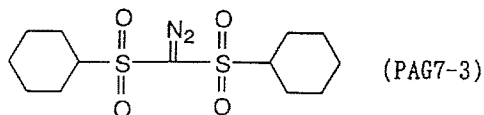
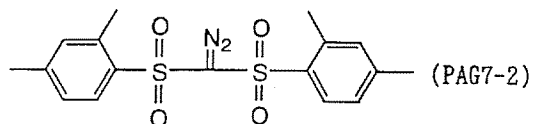
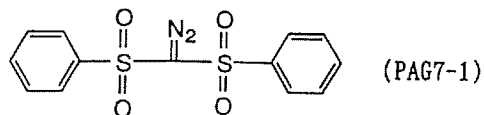
50

表す。

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

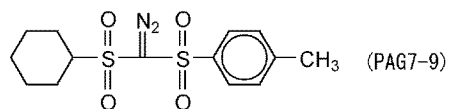
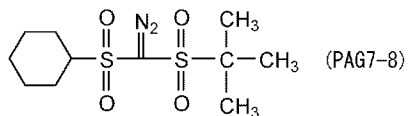
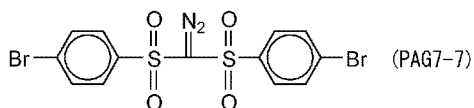
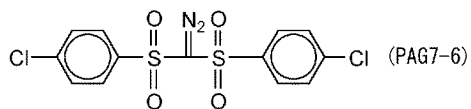
【 0 1 5 8 】

【 化 6 4 】



【 0 1 5 9 】

【 化 6 5 】



【 0 1 6 0 】

これらの光酸発生剤の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常 0.01 ~ 30 質量% の範囲で用いられ、好ましくは 0.3 ~ 20 質量%、更に好ましくは 0.5 ~ 10 質量% の範囲で使用される。

光酸発生剤の添加量が、0.001 質量% より少ないと感度が低くなる傾向になり、また添加量が 30 質量% より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にバーク）マージンが狭くなる傾向がある。

尚、本発明においては、活性光線又は放射線の照射により分解してスルホン酸を発生する

10

20

30

40

50

化合物が好ましい。

【0161】

〔4〕その他の添加剤

本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じて更に界面活性剤、有機塩基性化合物、酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含むことができる。

【0162】

(a) 界面活性剤

本発明のポジ型レジスト組成物は、界面活性剤、好ましくはフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を含む。

本発明のポジ型レジスト組成物は、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含む界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含むことが好ましい。

本発明のポジ型レジスト組成物が上記酸分解性樹脂と上記界面活性剤とを含むことにより、パターンの線幅が一層細い時に特に有効であり、現像欠陥が一層改良される。

【0163】

これらのフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販のフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤として、例えばエフトップ EF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラード FC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファック F171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロン S-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾル S-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマー KP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0164】

また、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることができる。フルオロ脂肪族化合物は、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート及び／又は(ポリ(オキシアルキレン))メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ(オキシアルキレン)基としては、ポリ(オキシエチレン)基、ポリ(オキシプロピレン)基、ポリ(オキシブチレン)基などが挙げられ、また、ポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体)やポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体)基など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる

10

20

30

40

50

2種以上の（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

例えば、市販のフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472（大日本インキ化学工業（株）製）を挙げることができる。さらに、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、などを挙げることができる。

10

【0165】

界面活性剤の使用量は、ポジ型レジスト組成物全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは0.0001～2質量％、より好ましくは0.001～1質量％、特に好ましくは0.01質量％～1質量％である。

【0166】

上記の他に使用することのできる界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。

20

30

【0167】

（b）有機塩基性化合物

本発明のポジ型レジスト組成物は、有機塩基性化合物を含有することが好ましい。好ましい有機塩基性化合物としては、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましく、例えば下記（A）～（E）で表される構造が挙げられる。

【0168】

【化66】



40

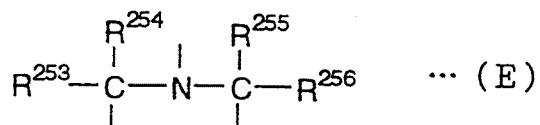
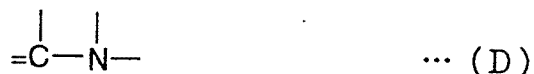
【0169】

ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、各々独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基又は炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

【0170】

【化67】

50



10

【0171】

(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、各々独立に、炭素数1～6のアルキル基を示す)

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリアル基、アリアルアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリアル基、アリアルオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

20

30

【0172】

含窒素塩基性化合物の好ましい具体例として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホリン、N-ベンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア (CHMETU) 等の3級モルホリン誘導体、特開平11-52575号公報に記

40

50

載のヒンダードアミン類（例えば該公報〔0005〕に記載のもの）等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0173】

特に好ましい具体例は、1, 5-ジアザビシクロ〔4. 3. 0〕ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザビシクロ〔2. 2. 2〕オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、4, 4-ジメチルイミダゾリン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、CHMETU等の3級モルホリン類、ビス（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバゲート等のヒンダードアミン類、N, N-ジヒドロキシエチルアニリン、N, N-ジブチルアニリン、トリオクチルアミン、トリフェニルイミダゾール、アンチピリン、2, 6-ジイソプロピルアニリン等を挙げることができる。

10

中でも、1, 5-ジアザビシクロ〔4. 3. 0〕ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザビシクロ〔2. 2. 2〕オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、CHMETU、ビス（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバゲート、N, N-ジヒドロキシエチルアニリン、N, N-ジブチルアニリン、トリオクチルアミン、トリフェニルイミダゾール、アンチピリン、2, 6-ジイソプロピルアニリンが好ましい。

【0174】

これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、本発明のレジスト組成物の全組成物の固形分に対し、通常、0. 001～10質量%、好ましくは0. 01～5質量%である。0. 001質量%未満では上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10質量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

20

【0175】

〔5〕溶剤

本発明のポジ型レジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、エチレンカーボネート、トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。

30

【0176】

上記の中でも、好ましい溶剤としてはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレンカーボネート、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。

40

【0177】

各成分を溶剤に溶解し、調製されるレジスト組成物は、全固形分の濃度として、3～25質量%であることが好ましく、5～22質量%であることがより好ましく、7～20質量%であることが更に好ましい。

【0178】

本発明のこのようなポジ型レジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗

50

膜の膜厚は0.2～1.2 μm が好ましい。

使用することができる基板としては、通常のBare Si基板、SOG基板、あるいは次に記載の無機の反射防止膜を有する基板等を挙げることができる。

また、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。

【0179】

反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、 α -シリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型が用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。

また、有機反射防止膜として、ブリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、ARC25、シプレー社製のAC-2、AC-3、AR19、AR20等を使用することもできる。

【0180】

上記レジスト液を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上に（必要により上記反射防止膜を設けられた基板上に）、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは150nm～250nmの波長の光である。具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0181】

現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液（通常0.1～10質量%）を使用することができる。

更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

【0182】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

以下の合成例において、特に断りがないかぎり、比及び%は、質量比及び質量%を意味する。

【0183】

合成例（1）樹脂（A-1-1）の合成

2-アダマンチル-2-プロピルアクリレート、3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルアクリレート、ノルボルナンラクトンアクリレートを40/20/40の割合で仕込み、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノメチルエーテル＝60/40に溶解し、固形分濃度22%の溶液450gを調製した。この溶

液に和光純薬製 V-601 を 1 mol % 加え、これを窒素雰囲気下、6 時間かけて 80℃ に加熱したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノメチルエーテル＝60／40 の混合溶液 50 g に滴下した。滴下終了後、反応液を 2 時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘキサン／酢酸エチル＝7／3 の混合溶媒 5 L に晶析、析出した白色粉体を濾取し、目的物である樹脂 (A-1-1) を回収した。

^1H NMR から求めたポリマー組成比 (モル比) は $a/b/c = 40/21/39$ あった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 9200、分散度は 1.9 であった。また、DSC (示差走査熱量計) による測定を行った結果、樹脂 (A-1-1) のガラス転移点は 130℃ であった。

10

【0184】

合成例 (2) 樹脂 (A-1-2) の合成

樹脂 (A-1-1) 10 g をテトラヒドロフラン 100 mL に攪拌、溶解し、ヘプタン 90 mL を投入した。投入後 1 時間静置した後、上層を廃棄、下に沈んだ粘調物を析出した白色粉体を濾取し、目的物である樹脂 (A-1-2) を回収した。

^1H NMR から求めたポリマー組成比 (モル比) は $a/b/c = 39/21/40$ あった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 10370、分散度は 1.7 であった。また、DSC 測定を行った結果、樹脂 (A-1-2) のガラス転移点は 152℃ であった。

【0185】

20

合成例 (3) 樹脂 (A-2-1) の合成

合成例 (1) と同様の方法で重合を行い、樹脂 (A-2) を合成し、得られた樹脂 (A-2) を合成例 (2) と同様の方法で更に溶剤分画を行い、目的物である樹脂 (A-2-1) を得た。

^1H NMR から求めたポリマー組成比 (モル比) は $a/b/c = 38/21/41$ あった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 11130、分散度は 1.7 であった。また、DSC 測定を行った結果、樹脂 (A-2-1) のガラス転移点は 146℃ であった。

【0186】

合成例 (4) 樹脂 (A-3-1) の合成

30

合成例 (1) と同様の方法で重合を行い、樹脂 (A-3) を合成し、得られた樹脂 (A-3) を合成例 (2) と同様の方法で更に溶剤分画を行い、目的物である樹脂 (A-3-1) を得た。

^1H NMR から求めたポリマー組成比 (モル比) は $a/b/c = 42/21/37$ あった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 12080、分散度は 1.6 であった。また、DSC 測定を行った結果、樹脂 (A-3-1) のガラス転移点は 142℃ であった。

【0187】

合成例 (5) 樹脂 (A-4-1) の合成

合成例 (1) と同様の方法で重合を行い、樹脂 (A-4) を合成し、得られた樹脂 (A-4) を合成例 (2) と同様の方法で更に溶剤分画を行い、目的物である樹脂 (A-4-1) を得た。

40

^1H NMR から求めたポリマー組成比 (モル比) は $a/b/c = 38/22/40$ あった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 10740、分散度は 1.7 であった。また、DSC 測定を行った結果、樹脂 (A-4-1) のガラス転移点は 127℃ であった。

【0188】

合成例 (6) 樹脂 (A-5-1) の合成

合成例 (1) と同様の方法で重合を行い、樹脂 (A-5) を合成し、得られた樹脂 (A-5) を合成例 (2) と同様の方法で更に溶剤分画を行い、目的物である樹脂 (A-5-1)

50

）を得た。

¹ ³ C N M R から求めたポリマー組成比（モル比）は $a / b / c = 42 / 21 / 37$ あった。また、G P C 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 10210、分散度は 1.7 であった。また、D S C 測定を行った結果、樹脂（A-5-1）のガラス転移点は 124℃ であった。

【0189】

合成例（7）樹脂（A-6-1）の合成

合成例（1）と同様の方法で重合を行い、樹脂（A-6）を合成し、得られた樹脂（A-6）を合成例（2）と同様の方法で更に溶剤分画を行い、目的物である樹脂（A-6-1）を得た。

10

¹ ³ C N M R から求めたポリマー組成比（モル比）は $a / b / c = 38 / 29 / 23$ あった。また、G P C 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 11990、分散度は 1.6 であった。また、D S C 測定を行った結果、樹脂（A-6-1）のガラス転移点は 141℃ であった。

【0190】

合成例（8）樹脂（A-7-1）の合成

合成例（1）と同様の方法で重合を行い、樹脂（A-7）を合成し、得られた樹脂（A-7）を合成例（2）と同様の方法で更に溶剤分画を行い、目的物である樹脂（A-7-1）を得た。

¹ ³ C N M R から求めたポリマー組成比（モル比）は $a / b / c / d = 31 / 20 / 39 / 10$ あった。また、G P C 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 11340、分散度は 1.7 であった。また、D S C 測定を行った結果、樹脂（A-7-1）のガラス転移点は 155℃ であった。

20

【0191】

合成例（9）樹脂（A-8-1）の合成

合成例（1）と同様の方法で重合を行い、樹脂（A-8）を合成し、得られた樹脂（A-8）を合成例（2）と同様の方法で更に溶剤分画を行い、目的物である樹脂（A-8-1）を得た。

¹ ³ C N M R から求めたポリマー組成比（モル比）は $a / b / c = 44 / 21 / 35$ あった。また、G P C 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 10890、分散度は 1.8 であった。また、D S C 測定を行った結果、樹脂（A-8-1）のガラス転移点は 136℃ であった。

30

【0192】

合成例（10）樹脂（A-9-1）の合成

合成例（1）と同様の方法で重合を行い、樹脂（A-9）を合成し、得られた樹脂（A-9）を合成例（2）と同様の方法で更に溶剤分画を行い、目的物である樹脂（A-9-1）を得た。

¹ ³ C N M R から求めたポリマー組成比（モル比）は $a / b / c = 41 / 21 / 38$ あった。また、G P C 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 10730、分散度は 1.9 であった。また、D S C 測定を行った結果、樹脂（A-9-1）のガラス転移点は 153℃ であった。

40

【0193】

合成例（11）樹脂（A-10-1）の合成

合成例（1）と同様の方法で重合を行い、樹脂（A-10）を合成し、得られた樹脂（A-10）を合成例（2）と同様の方法で更に溶剤分画を行い、目的物である樹脂（A-10-1）を得た。

¹ ³ C N M R から求めたポリマー組成比（モル比）は $a / b / c = 41 / 21 / 38$ あった。また、G P C 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 11070、分散度は 1.8 であった。また、D S C 測定を行った結果、樹脂（A-10-1）のガラス転移点は 145℃ であった。

50

【0194】

合成例(12) 樹脂(B-1-1)の合成

2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルアクリレート、ノルボルナンラクトンアクリレートを40/25/35の割合で仕込み、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=60/40に溶解し、固形分濃度22%の溶液450gを調製した。この溶液に和光純薬製V-601を2mol%加え、これを窒素雰囲気下、8時間かけて80℃に加熱したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=70/30の混合溶液50gに滴下した。滴下終了後、反応液を1時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘプタン5Lに晶析、析出した白色粉体を濾取し、目的物である樹脂(B-1-1)を回収した。

10

^1H NMRから求めたポリマー組成比(モル比)はa/b/c=38/26/36であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は8600、分散度は2.2であった。また、DSC測定を行った結果、樹脂(B-1-1)のガラス転移点は156℃であった。

【0195】

合成例(13) 樹脂(B-2-1)の合成

2-アダマンチル-2-プロピルメタクリレート、3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルアクリレート、ノルボルナンラクトンアクリレートを40/20/40の割合で仕込み、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=70/30に溶解し、固形分濃度22%の溶液450gを調製した。この溶液に和光純薬製V-601を4mol%加え、これを窒素雰囲気下、6時間かけて80℃に加熱したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=60/40の混合溶液50gに滴下した。滴下終了後、反応液を2時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘキサン/酢酸エチル=9/1の混合溶媒5Lに晶析、析出した白色粉体を濾取し、目的物である樹脂(B-2-1)を回収した。

20

^1H NMRから求めたポリマー組成比(モル比)はa/b/c=42/20/38であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は7900、分散度は2.1であった。また、DSC測定を行った結果、樹脂(B-2-1)のガラス転移点は163℃であった。

30

【0196】

合成例(14) 樹脂(B-3-1)の合成

合成例(13)と同様の方法で重合を行い、目的物である樹脂(B-3-1)を得た。

^1H NMRから求めたポリマー組成比(モル比)はa/b/c=41/21/38であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は9100、分散度は2.2であった。また、DSC測定を行った結果、樹脂(B-3-1)のガラス転移点は153℃であった。

【0197】

合成例(15) 樹脂(B-4-1)の合成

合成例(13)と同様の方法で重合を行い、目的物である樹脂(B-4-1)を得た。

^1H NMRから求めたポリマー組成比(モル比)はa/b/c=48/22/30であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は8200、分散度は2.3であった。また、DSC測定を行った結果、樹脂(B-4-1)のガラス転移点は169℃であった。

40

【0198】

合成例(16) 樹脂(B-5-1)の合成

合成例(12)と同様の方法で重合を行い、目的物である樹脂(B-5-1)を得た。

^1H NMRから求めたポリマー組成比(モル比)はa/b/c=36/33/31であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は9400、

50

分散度は2.4であった。また、DSC測定を行った結果、樹脂(B-5-1)のガラス転移点は137℃であった。

【0199】

合成例(17)樹脂(B-6-1)の合成

合成例(12)と同様の方法で重合を行い、目的物である樹脂(B-6-1)を得た。

^{13}C NMRから求めたポリマー組成比(モル比)は $a/b/c = 41/20/39$ であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は8900、分散度は2.2であった。また、DSC測定を行った結果、樹脂(B-6-1)のガラス転移点は150℃であった。

【0200】

10

合成例(18)樹脂(B-7-1)の合成

合成例(13)と同様の方法で重合を行い、目的物である樹脂(B-7-1)を得た。

^{13}C NMRから求めたポリマー組成比(モル比)は $a/b/c = 48/23/29$ であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は9700、分散度は2.5であった。また、DSC測定を行った結果、樹脂(B-7-1)のガラス転移点は163℃であった。

【0201】

合成例(19)樹脂(B-8-1)の合成

合成例(13)と同様の方法で重合を行い、目的物である樹脂(B-8-1)を得た。

^{13}C NMRから求めたポリマー組成比(モル比)は $a/b/c/d = 32/19/39/10$ であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は7500、分散度は1.9であった。また、DSC測定を行った結果、樹脂(B-8-1)のガラス転移点は161℃であった。

20

【0202】

合成例(20)樹脂(B-9-1)の合成

合成例(13)と同様の方法で重合を行い、目的物である樹脂(B-9-1)を得た。

^{13}C NMRから求めたポリマー組成比(モル比)は $a/b/c/d = 20/20/21/39$ であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は8100、分散度は2.0であった。また、DSC測定を行った結果、樹脂(B-9-1)のガラス転移点は157℃であった。

30

【0203】

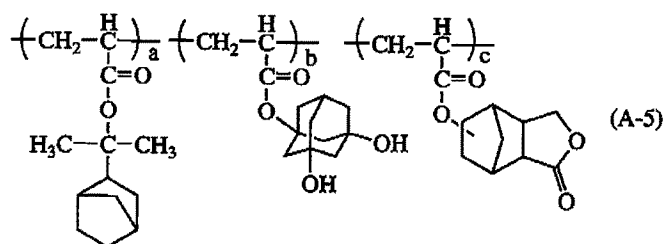
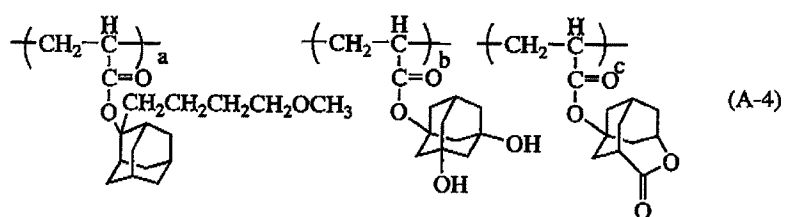
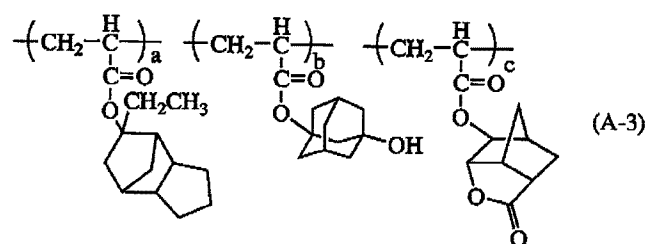
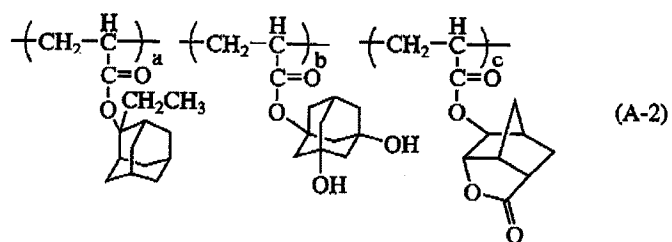
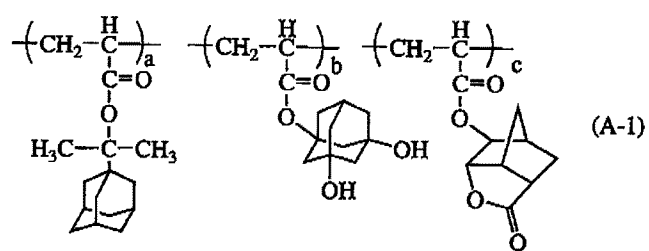
合成例(21)樹脂(B-10-1)の合成

合成例(13)と同様の方法で重合を行い、目的物である樹脂(B-10-1)を得た。

^{13}C NMRから求めたポリマー組成比(モル比)は $a/b/c/d = 38/21/36/5$ であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は8100、分散度は2.0であった。また、DSC測定を行った結果、樹脂(B-10-1)のガラス転移点は137℃であった。

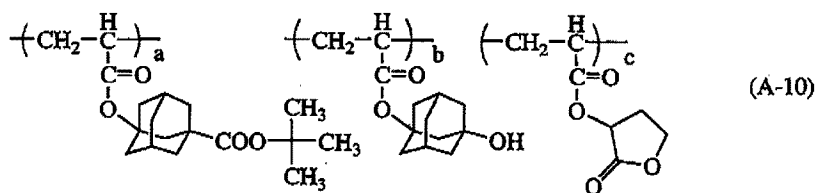
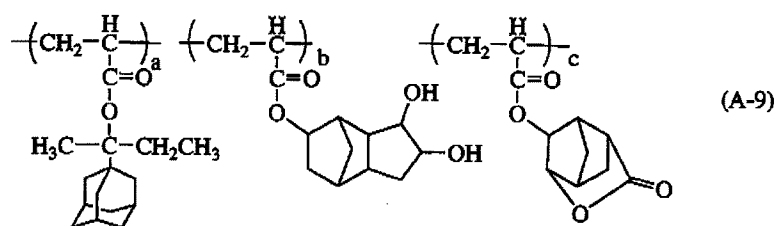
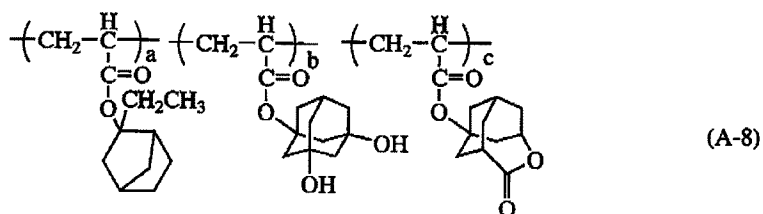
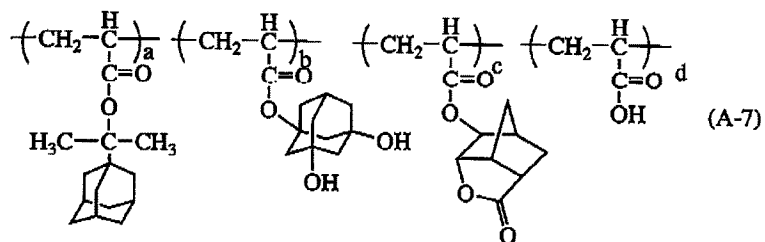
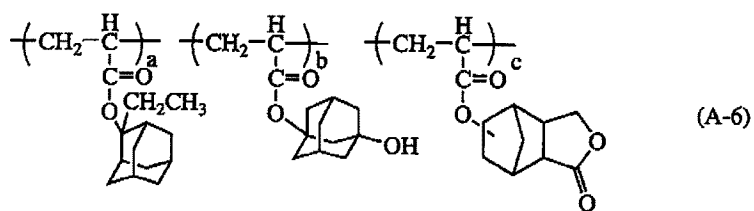
【0204】

【化68】



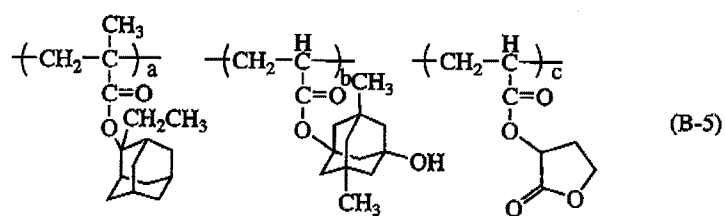
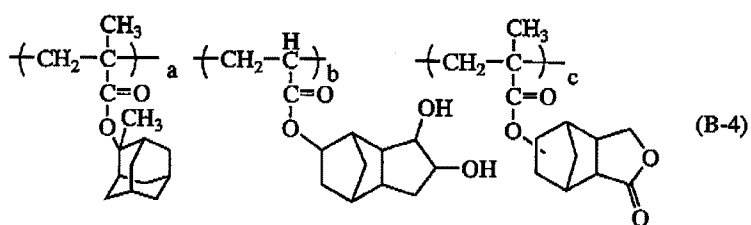
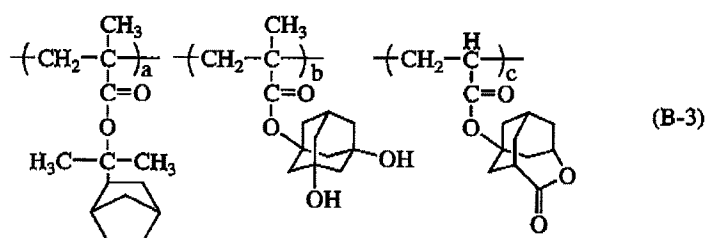
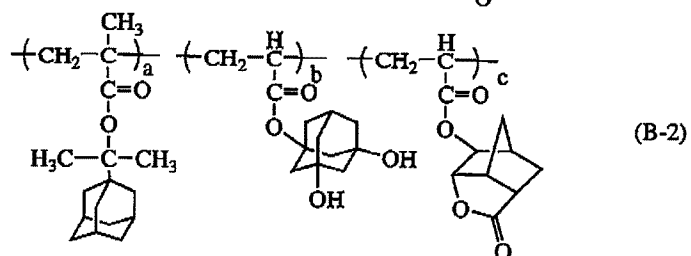
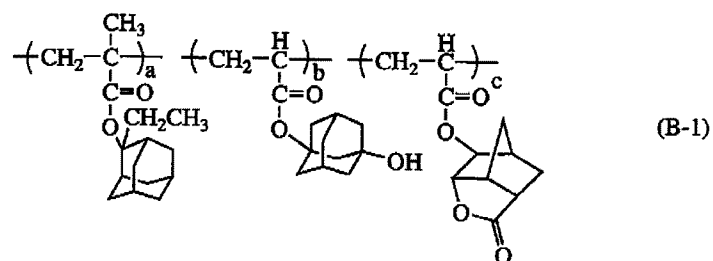
【 0 2 0 5 】

【 化 6 9 】



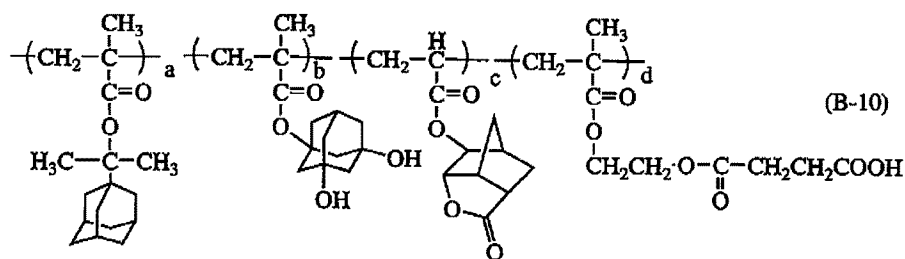
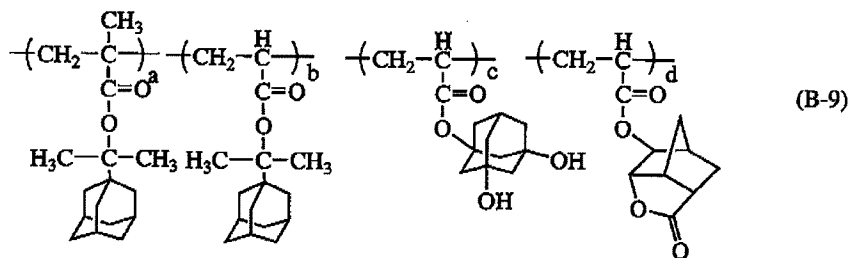
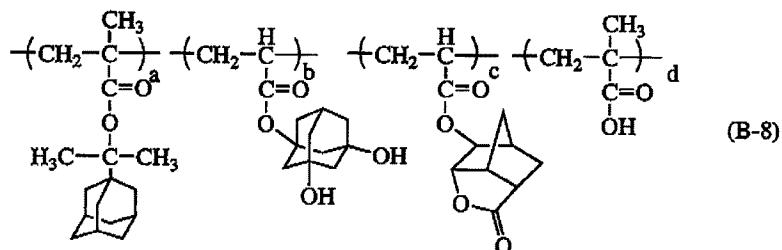
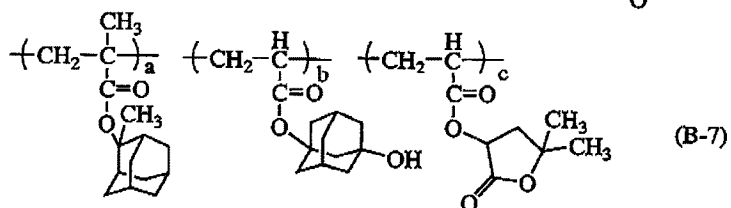
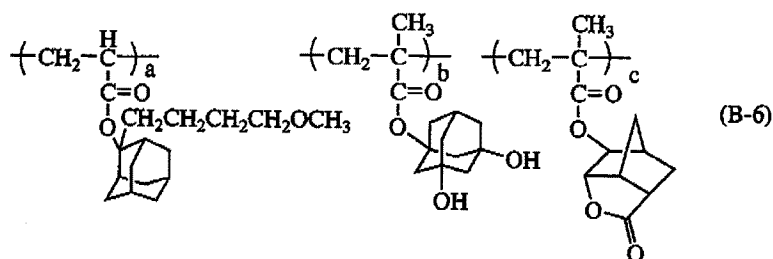
【 0 2 0 6 】

【 化 7 0 】



【 0 2 0 7 】

【 化 7 1 】



【0208】

実施例1～20及び比較例1及び2

(ポジ型レジスト組成物組成物の調製と評価)

表1におけるように、上記合成例で合成した樹脂(2g)、

光酸発生剤(配合量は表1に示した)、

有機塩基性化合物(4mg)、

必要により界面活性剤(10mg)

を配合し、固形分11質量%となるように表1に示す溶剤に溶解した後、0.1μmのミクロフィルタで濾過し、実施例1～20と比較例1及び2のポジ型レジスト組成物を調製した。尚、表1における各成分について複数使用の際の比率は質量比である。

【0209】

【表1】

10

20

30

40

表 1

	樹脂 (A)	樹脂 (B)	混合比率 (質量比)	酸発生剤(PAG)	塩基 化合物	界面 活性剤	溶剤 (質量比)	SB/PEB (°C)
実施例1	1-1	1-1	25/75	4-6=45mg	2	5	S1/S2=60/40	115/115
実施例2	1-2	1-1	40/60	4-36=40mg	2	5	S1/S2=60/40	115/115
実施例3	1-2	2-1	30/70	4-36=40mg	2	5	S1/S4=60/40	115/115
実施例4	2-1	3-1	50/50	4-48=42mg	2	5	S1/S4=60/40	115/115
実施例5	3-1	4-1	20/80	4-36=40mg	2	5	S1/S2=60/40	130/130
実施例6	4-1	5-1	25/75	4-48/4-65=20/35mg	2	5	S1/S2=60/40	125/120
実施例7	5-1	6-1	70/30	4-36/4-63=25/30mg	1/2=1/1	5	S1/S4=60/40	120/120
実施例8	6-1	6-1	35/65	4-52=40mg	1/6=1/1	4	S1/S4=60/40	115/115
実施例9	7-1	1-1	20/80	4-52=40mg	3	3	S4/S3=95/5	115/115
実施例10	7-1	9-1	15/85	4-70=80mg	3	2	S4/S3=95/5	115/115
実施例11	3-1	7-1	60/40	4-48/4-80=20/25mg	4	1	S5/S6=60/40	130/130
実施例12	8-1	7-1	75/25	4-36/4-96=40/2mg	5	5	S1/S4=60/40	130/130
実施例13	9-1	8-1	30/70	4-50/7-3=42/3mg	1/2=1/1	5	S1/S2=60/40	115/115
実施例14	9-1	9-1	15/85	4-36/4-78=41/3mg	5	5	S4/S3=95/5	115/115
実施例15	10-1	7-1	35/65	4-50=45mg	3	5	S1/S2=60/40	135/135
実施例16	8-1	10-1	20/80	4-6=46mg	4/5=1/1	5	S1/S5=60/40	120/120
実施例17	1-2	1-1	85/15	4-36=40mg	2	5	S1/S2=60/40	115/115
実施例18	1-2	1-1	20/80	4-36=40mg	2	5	S1/S2=60/40	115/115
実施例19	3-1	4-1	45/55	4-36=40mg	2	5	S1/S2=60/40	130/130
実施例20	3-1	4-1	90/10	4-36=40mg	2	5	S1/S2=60/40	130/130
比較例1	3-1		100/0	4-36=40mg	2	5	S1/S2=60/40	130/130
比較例2		4-1	0/100	4-36=40mg	2	5	S1/S2=60/40	130/130

【 0 2 1 0 】

表 1 における各成分の記号は以下を示す。

〔酸発生剤〕

表 1 における記号は、先に例示した酸発生剤（PAG）の具体例に対応している。

〔界面活性剤〕

1：メガファック F 1 7 6（大日本インキ化学工業（株）製）（フッ素系）

2：メガファック R 0 8（大日本インキ化学工業（株）製）

（フッ素及びシリコン系）

3：ポリシロキサンポリマー K P - 3 4 1（信越化学工業（株）製）

4：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

5：トロイゾル S - 3 6 6（トロイケミカル（株）製）

【 0 2 1 1 】

〔塩基性化合物〕

1：N，N－ジヒドロキシエチルアニリン

2：N，N－ジブチルアニリン

3：トリオクチルアミン

4：トリフェニルイミダゾール

5：アンチピリン

6：2，6－ジイソプロピルアニリン

を表す。

【 0 2 1 2 】

〔溶剤〕

S 1：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

S 2：プロピレングリコールモノメチルエーテル

S 3：γ－ブチロラクトン

S 4：シクロヘキサノン

S 5：乳酸エチル

S 6：酢酸ブチル

【0213】

(評価試験)

初めにBrewer Science社製ARC-29A-8をスピンコーターを利用してシリコンウエハー上に78nm塗布、乾燥した後、その上に得られたポジ型フォトリソ組成物を塗布し、表1に示す温度(SB)で90秒間乾燥、約0.3μmのポジ型フォトリソ膜を作製し、それにArFエキシマレーザー(波長193nm、NA=0.6のLSI社製ArFステッパー)で1/2ピッチのコンタクトホールパターン(マスクサイズ0.18μm)により

露光した。露光後の加熱処理を表1に示す温度(PEB)で90秒間行い、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリンスし、レジストパターンプロファイルを得た。

10

【0214】

〔PEB時間依存性〕

マスクサイズ0.18μmのコンタクトホールパターンを露光し、時間を45秒、90秒と変化させ後加熱を行い、現像後、形成したパターンを走査型電子顕微鏡で観察、0.14μmが再現する露光量(E₄₅及びE₉₀)を各々測定した後、以下の式に従って算出した。得られた値が小さいほど好ましい。

PEB時間依存性 = $(|E_{45} - E_{90}| / E_{90}) \times 100$

【0215】

結果を表2に示す。

20

【0216】

【表2】

表2

	PEB時間依存性 (%)
実施例1	20
実施例2	7
実施例3	13
実施例4	12
実施例5	20
実施例6	13
実施例7	19
実施例8	12
実施例9	7
実施例10	6
実施例11	18
実施例12	21
実施例13	10
実施例14	7
実施例15	17
実施例16	7
実施例17	11
実施例18	8
実施例19	22
実施例20	28
比較例1	39
比較例2	48

30

40

【0217】

本発明の組成物は、明らかにPEB時間依存性に優れていることがわかる。

【0218】

【発明の効果】

50

本発明により、露光後の加熱処理時間の変動の影響を受けないレジスト組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 健一郎
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
(72)発明者 山中 司
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
(72)発明者 西山 文之
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
(72)発明者 百田 淳
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
Fターム(参考) 2H025 AA02 AB16 AC04 AC08 AD03 BE00 BE10 BG00 CB14 CB41
CB60